

Termoelektriset nanokomposiitit

Sami Kivi

Pro Gradu -tutkielma

Epäorgaanisen kemian laboratorio

Kemian laitos

Helsingin yliopisto

10 / 2016

HELSINGIN YLIOPISTO – HELSINGFORS UNIVERSITET – UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta/Osasto – Fakultet/Sektion – Faculty/Section Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Laitos – Institution – Department Kemian laitos	
Tekijä – Författare – Author Sami Kivi			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Termoelektriset nanokomposiitit			
Oppiaine – Läroämne – Subject Epäorgaaninen kemia			
Työn laji – Arbetets art – Level Pro Gradu -tutkielma		Aika – Datum – Month and year 10 / 2016	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 123
Tiivistelmä – Referat – Abstract			
<p>Termoelektriset materiaalit ovat yhä tärkeämpiä tulevaisuudessa pyrittäessä suurempaan energiatehokkuuteen. Hukkalämmön ja muilla keinoilla hyödyntämättömissä olevan lämmön talteenotto sähköenergian muodossa kasvattaa esimerkiksi hybridiautojen hyötysuhdetta ja rakennusten energiatehokkuutta. Tehokkaat termoelektriset laitteet ovat hyödyllisiä myös kaikissa sovelluksissa, joissa halutaan tuottaa tietty lämpötilaero tarkasti hankalissa paikoissa, missä resistiivinen lämmitys ei ole mahdollista.</p> <p>Erilaisilla nanokomposiittirakenteilla on pyritty pienentämään materiaalin lämmönjohtavuutta. Rajapinnat ja epäjatkuvuudet sirottavat hilavärähtelykvantteja eli fononeja, ja tuottamalla materiaaliin eri mittaluokkien kidevirheitä voidaan vaikuttaa lämmönjohtavuuteen merkittävästi. Tutkielman kirjallisuuskatsauksessa käsitellään dimensionaalisuuden vaikutusta materiaalin termoelektrisiin ominaisuuksiin ja eri rakenteiden hyödyntämistä termoelektrisissä sovelluksissa, sekä muutamia esimerkkejä termoelektrisistä nanokomposiittimateriaaleista.</p> <p>Kokeellisessa osassa tutkittiin erilaisia atomikerroskasvatuksella (ALD) valmistettuja $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$- ja Bi_2Te_3/polyimidi-nanorakenteita. Näytteiden koostumusta ja rakennetta analysoitiin eri menetelmillä: komposiittinäytteissä havaittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) Bi_2Te_3-ohutkalvoille ominaista morfologiaa ja kalvot olivat melko karkeita. XRD:llä havaittiin materiaalille ominaisia kidefasoja, joiden intensiteettisuhteet poikkesivat kirjallisuuden bulkkinäytteistä huomattavasti. Komposiittirakenteen tutkimisessa läpivalaisuelektronimikroskopia (TEM) oli välttämätön menetelmä. Termoelektrisiä ominaisuuksia tutkittiin TDTR-menetelmällä ja Seebeckin kertoimia mittaamalla.</p> <p>Kerrospaksumuksia säätelämällä pystyttiin kasvattamaan sekä nanolaminaatteja että nanodispersioita. Pienemmillä kerrospaksumuksilla kalvot olivat dispersiomaisia ja suuremmilla kerrospaksumuksilla laminaatteja. Nanokomposiittirakenteen havaittiin pienentävän kalvon lämmönjohtavuutta jopa kaksi kolmasosaa. Samalla tosin Seebeckin kerroin pieneni pelkkään Bi_2Te_3-kalvoon verrattuna.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords termoelektrinen, nanokomposiitti, Bi_2Te_3, atomikerroskasvatus, ALD, termosähkö, nanolaminaatti, hyvyysluku			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Helsingin yliopiston digitaalinen arkisto HELDA			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

Sisällysluettelo

Lista lyhenteistä	6
Lista symboleista	8
Johdanto	9
Kirjallisuuskatsaus	12
1 Termoelektrinen ilmiö	12
1.1 Fononi	14
1.2 Fononiseen lämmönjohtavuuteen vaikuttavat ominaisuudet	14
2 Nanokomposiittimateriaalit ja dimensionaalisuuden vaikutus termoelektrisiin ominaisuuksiin	18
2.1 3D-rakenteet	24
2.2 2D-rakenteet	24
2.3 1D-rakenteet	30
2.4 0D-rakenteet	33

3	Termoelektrisiä materiaaleja	38
3.1	Bi ₂ Te ₃	38
3.2	PbTe	41
3.3	Oksidit	46
3.4	Puoli-Heusler-yhdisteet	55
4	Yhteenveto	64
	Kokeellinen osuus	66
5	Kokeelliset menetelmät	66
5.1	Bi ₂ Te ₃ -nanolaminaattien atomikerroskasvatus	66
5.2	Ohutkalvojen karakterisointimenetelmät	68
5.2.1	Energiadisersiivinen röntgenspektroskopia (EDX)	68
5.2.2	Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM)	69
5.2.3	Läpivalaisuelektronimikroskopia (TEM)	69
5.2.4	Röntgendiffraktio (XRD)	71
5.2.5	Seebeck-mittaukset	71
5.2.6	Lämmönjohtavuusmittaukset	72
5.2.7	Hall-mittaukset	73

6	Bi₂Te₃/Al₂O₃-nanolaminaatit	74
6.1	Kalvojen koostumus	75
6.2	Kalvojen morfologia	77
6.3	Kalvojen kiderakenne	86
6.3.1	Kasvatustilanteen vaikutus kideorientaatioon	90
6.3.2	Rocking curve -analyysi	91
6.4	Termoelektriset ominaisuudet	94
7	Bi₂Te₃/polyimidinanolaminaatit	98
7.1	Kalvojen koostumus	98
7.2	Kalvojen morfologia	100
7.3	Kalvojen kiderakenne	107
7.3.1	Aluskerroksen ja kalvon paksuuden vaikutus Bi ₂ Te ₃ -kalvon kideorientaatioon	108
7.3.2	Supersyklisen määrän vaikutus kideorientaatioon	111
7.3.3	Rocking curve -analyysi	112
7.4	Termoelektriset ominaisuudet	115
8	Yhteenveto	117

Lista lyhenteistä

ALD	atomikerroskasvatus (atomic layer deposition)
BM	kuulamylyjauhatus (ball milling)
BMA	mekaaninen bulkkiseostaminen (bulk mechanical alloy)
CVD	kemiallinen kaasufaasikasvatus (chemical vapor deposition)
DAH	1,6-diaminoheksaani
EDX	energiadisersiivinen röntgenspektroskopia (energy-dispersive X-ray spectroscopy)
HAADF	rengasmainen korkean kulman pimeän kentän detektori (high angle annular dark-field detector)
MBE	molekyylisuihkuepitaksia (molecular beam epitaxy)
MOCVD	metalli-orgaaninen kemiallinen kaasufaasikasvatus (metal-organic chemical vapor deposition)
PI	polyimidi
PLD	pulssitettu laserkasvatus (pulsed laser deposition)
PMDA	pyromelliittihappodianhydridi
PVD	fysikaalinen kaasufaasikasvatus (physical vapor deposition)

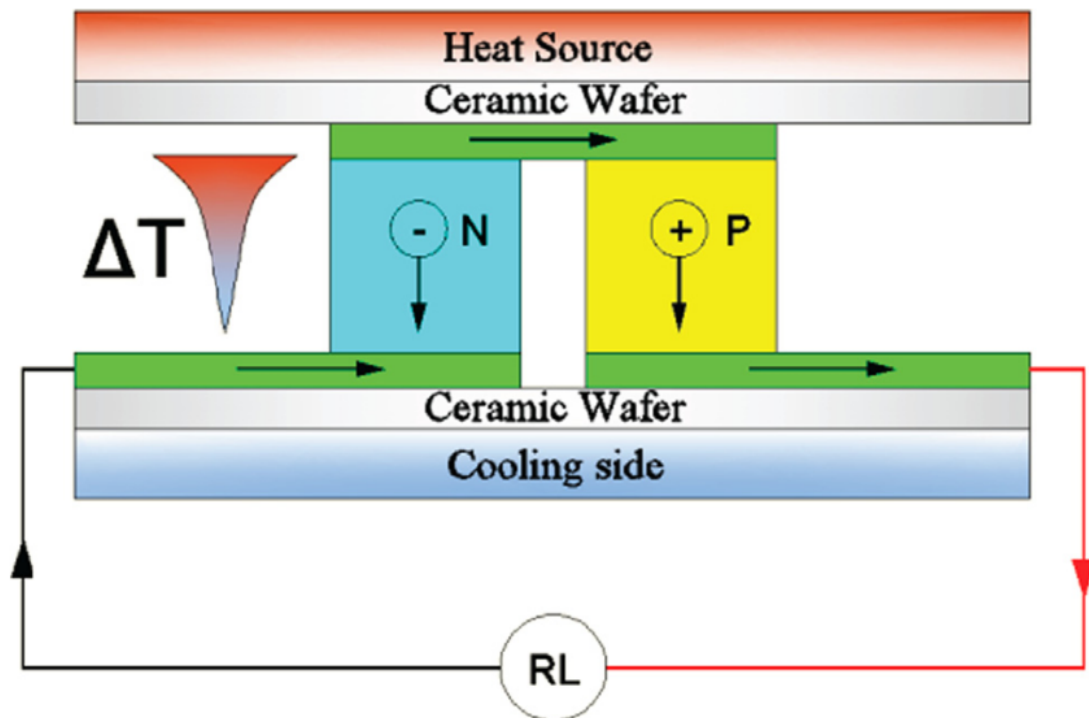
QL	viisikerros (quintuple layer)
QDSL	kvanttipistesuperhila (quantum dot superlattice)
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskopia (scanning electron microscopy)
SPS	kipinäplasma-sintraus (spark plasma sintering)
STEM	pyyhkäisy-läpivalaisuelektronimikroskopia (scanning transmission electron microscopy)
TDTR	aikaerotteinen lämpöheijastusmenetelmä (time domain thermal reflectance)
TEM	läpivalaisuelektronimikroskopia (transmission electron microscopy)
TMA	trimetyylialumiini
VCRS	höyrykompressorikylmälaite (vapor compressor refrigerator system)
XRD	röntgendiffraktio (X-ray diffraction)

Lista symboleista

T	Lämpötila
V	Jännite
S	Seebeckin kerroin
σ	Sähkönjohtavuus
κ	Lämmönjohtavuus
κ_e	Elektroninen lämmönjohtavuus
κ_l	Hilalämmönjohtavuus
C_v	Lämpökapasiteetti
ω	Kulmataajuus
ν	Fononien ryhmänopeus (group velocity)
Λ	Keskimääräinen vapaamatka (mean free path)
ZT	Dimensioton hyvyysluku

Johdanto

Termoelektrinen materiaali muuttaa lämpötilagradientin jännite-eroksi tai jännite-eron lämpötilagradientiksi. Termoelektrisiä materiaaleja on tutkittu jo 1800-luvulta.¹ Niiden suorituskykyrajana pidettiin pitkään hyvyyslukua 1,² kunnes hiljattain saavutetut läpimurrot erilaisten nanorakenteiden ja seostusten avulla ovat osoittaneet, että tämä raja voidaan ylittää. Termoelektrisissä materiaaleissa onkin vielä runsaasti tutkittavaa. Termoelektrisistä materiaaleista valmistettuja laitteita on käytetty mm. avaruusluotaimissa niiden yksinkertaisuuden, luotettavuuden ja huoltovapauden vuoksi.¹ Niiden käyttöä kuitenkin rajoittaa heikko hyötysuhde, minkä vuoksi niitä on vuosikymmenet käytetty lähinnä vain sellaisissa sovelluksissa, joissa tarve sähkönsaannin luotettavuudelle oikeuttaa korkeammat kustannukset. Viime aikoina huomio on kääntynyt taas termoelektristen materiaalien tutkimukseen, kun kiinnostus vihreää teknologiaa kohtaan on kasvanut: termoelektrisillä laitteilla voidaan hyödyntää esimerkiksi polttomoottorin hukkalämpöä sähköön tuotannossa kuvan 1 mukaisen laitteiston avulla.³



Kuva 1: Termoelektrinen generaattori.⁴ Reproduced with permission from Zheng, X.; Liu, C.; Yan, Y.; Wang, Q. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *32*, 486–503. Copyright 2014 Elsevier.

Höyrykompressorikylmälaitteiden (VCRS, vapor-compression refrigeration system) korvaaminen termoelektrisillä laitteilla on myös kiinnostava tavoite, mutta tämä edellyttää suurta kehitystä termoelektristen materiaalien hyötysuhteessa. Vertailussa termoelektrisen laitteen (Peltier-jäähdytin) termodynaamiseksi tehokkuudeksi saatiin $\sim 1\%$, kun taas VCRS-laitteelle mitattiin $\sim 10\%$.⁵ Termoelektristen laitteiden etuna on periaatteessa liikkuvien osien puute, kylmäaineettomuus, äänettömyys ja pienempi koko verrattuna nykyaikaisiin kulutustuotteiden kompressorijärjestelmiin. Käytännössä termoelektrisessä jäähdyttimessä tarvitaan jokin tapa siirtää lämpöä elementin kuumalta puolelta, ja helpoin tapa tähän lienee

jäähdytysrivasto ja tuuletin, mikä tuottaa jonkin verran ääntä. Peltier-jäähdytteisiä kylmälaukkuja on jo olemassa esimerkiksi auto- ja retkeilykäyttöön, mutta niissäkin menetetään hyötysuhdetta tavoiteltaessa pientä kokoa ja liikuteltavuutta.

Termoelektrisillä laitteilla voidaan tavoitella myös terveys- ja mukavuushyötyjä: esimerkiksi joihinkin autoihin on jo tullut käyttöön erilaisia lämpötilaa sääteleviä laitteita, kuten ilmastointilaitte ja istuimenlämmitin. Ilmastointilaitteissa käytetään edelleen yleisesti vastaavanlaisia höyrykompressorijärjestelmiä kuin jääkaapeissa, ja istuimenlämmitin toimii usein resistiivisellä lämmityksellä ja konvektiolla. Autojen ilmastointijärjestelmistä vuotaa ajan myötä ympäristölle haitallista ainetta, minkä vuoksi kompressorijärjestelmät olisi hyvä korvata kiinteän olomuodon jäähdytysratkaisuilla.⁶ Ammatikseen autoa ajavilla miehillä on puolestaan havaittu lisääntymisvaikeuksia, jotka on liitetty sukuelimien liian korkeaan lämpötilaan ajoasennosta johtuen.⁷ Ratkaisuna tähän on kehitetty istuimen termoelektristä lämpötilanhallintajärjestelmää,⁸ jonka avulla istuinta voidaan lämmittää talvella ja viilentää kesällä.

Kirjallisuudessa on esitelty lukuisia termoelektrisiä materiaaleja ja materiaaliratkaisuja, joista erilaiset nanokomposiitit ovat osoittautuneet lupaavimmiksi. Tämän tutkielman kirjallisuusosassa tarkoituksena on tarkastella termoelektrisiä materiaaleja keskittyen tiettyihin yleisimpiin nanokomposiitteihin. Kokeellisessa osassa keskitytään Bi_2Te_3 -materiaaleihin.

Kirjallisuuskatsaus

1 Termoelektrinen ilmiö

Termoelektrinen (termosähköinen) ilmiö perustuu materiaalin yli syntyvään jännite-eroon (ΔV) sen altistuessa lämpötilagradientille (ΔT).¹ Ilmiötä nimitetään myös Seebeckin ilmiöksi löytäjänsä mukaan. Ilmiö esiintyy myös vastakkaiseen suuntaan, eli jännitteelle altistettu materiaali tuottaa lämpötilagradientin. Tätä ilmiötä nimitetään myös Peltier-ilmiöksi. Termoelektrinen ilmiö esiintyy kaikilla materiaaleilla, mutta jännitteen suuruus riippuu materiaalin termoelektrisistä ominaisuuksista. Materiaalin termoelektrisiä ominaisuuksia kuvataan suurettomalla hyvyysluvulla (engl. dimensionless figure of merit):

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_e + \kappa_l} \quad (1)$$

jossa Seebeckin kerroin:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2)$$

ja σ on sähkönjohtavuus, T lämpötila ja κ lämmönjohtavuus. Koska ZT :n yhtälössä esiintyy lämpötila ja ZT riippuu tästä usein voimakkaasti, on tärkeää ilmoittaa lämpötila, jossa kyseinen arvo on mitattu. Lisäksi yhtälössä esiintyvä lämmönjohtavuus riippuu lämpötilasta.⁹

Elektroninen lämmönjohtavuus κ_e liittyy sähkönjohtavuuteen σ Wiedemann-Franzin lain mukaisesti:

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (3)$$

jossa L on Lorenz-tekijä, $2,4 \times 10^{-8} \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ C}^{-2}$ vapaille elektroneille.¹⁰

Materiaali johtaa lämpöä elastisten hilavärähtelykvanttien, eli fononien, sekä elektronien ja elektroniaukkojen liikkeen kautta: sen altistuessa lämpötilagradientille varauksenkuljettajat (elektronit ja aukot) diffundoituvat lämpöliikkeestä johtuen lämpimästä päästä kylmään päähän aiheuttaen sähköisen potentiaalieron päiden välille. Kenties yksinkertaisin esimerkki on kahdesta eri johtavasta materiaalista koostuva termopari, joka toisesta päästä sähköisesti liitettynä tuottaa kytkemättömään päähän johtimien välille sähköisen potentiaalieron, jonka suuruus riippuu termoelektriseen laitteeseen kohdistuvasta lämpötilasta.¹ Tällaisia termopareja hyödynnetään yleisesti erilaisissa lämpömittareissa ja sensoreissa niiden luotettavuuden ja kompaktiuden vuoksi. Yhtälöstä 1 voidaan päätellä hyvyysluvun kasvavan sähkönjohtavuuden, Seebeckin kertoimen ja toimintalämpötilan kasvaessa, ja lämmönjohtavuuden pienentyessä. Koska elektronit (ja elektroniaukot) johtavat sekä sähköä että lämpöä, elektronisen lämmönjohtavuuden κ_e pieneneminen johtaa sähkönjohtavuuden pienenemiseen heikentäen materiaalin termoelektrisiä ominaisuuksia. Myös Seebeckin kertoimen suuruus riippuu lämmönjohtavuudesta, tarkemmin ottaen lämpötilaeron suhteesta potentiaalieroon materiaalin yli. Lämpötila taas riippuu sovelluskohteesta. Koska puolijohteissa hilalämmönjohtavuus on elektronista lämmönjohtavuutta merkittävämpi,¹¹ loogisin tapa muokata materiaalin termoelektrisiä ominaisuuksia heikentämättä liikaa sähkönjohtavuutta onkin

hilavärähtelyjen kautta. Fononiselle lämmönjohtavuudelle voidaan johtaa yhtälö^{11,12}

$$\kappa_l = \frac{1}{3} C_v \nu \Lambda_{ph} \quad (4)$$

jossa C_v on lämpökapasiteetti, ν fononien ryhmänopeus ja Λ_{ph} fononien keskimääräinen vapaamatka.

1.1 Fononi

Fononi on kvanttimekaaninen kvasipartikkeli, jonka avulla voidaan kuvata hilavärähtelyjä ja näiden etenemistä aineessa. Kiteessä, jossa on N alkeiskoppia ja alkeiskopissa p atomia, esiintyy $3pN$ dispersiorelaatiota fononeille; nämä on jaoteltu akustisiin ja optisiin fononeihin.^{13,14} Kolmiulotteisissa kiteissä esiintyy $3N$ akustista haaraa (pituussuuntainen sekä 2 poikittaisuuntaista polarisaatiota) ja siten $(3p - 3)N$ optista haaraa.¹⁴ Optiset fononit ovat saaneet nimensä kyvystään vuorovaikuttaa suoraan sähkömagneettisen säteilyn kanssa. Optisissa värähtelyissä atomit liikkuvat siten, että niiden massakeskipiste ei muutu, minkä vuoksi optisten fononien etenemisnopeus on lähes nolla: ne vain absorboivat lämpöä. Optiset fononit eivät kuljeta lämpöä materiaalissa, toisin kuin akustiset fononit.^{13,14}

1.2 Fononiseen lämmönjohtavuuteen vaikuttavat ominaisuudet

Muunneltavissa olevat hilalämmönjohtavuuteen vaikuttavat ominaisuudet voidaan jaotella kolmeen pääasialliseen kategoriaan yhtälön 4 mukaisesti: lämpökapasiteetti C_v , fononien ryhmänopeus ν ja fononien keskimääräinen vapaamatka Λ_{ph} . Lämpökapasiteettia voidaan muokata valitsemalla erikokoisia alkeiskoppeja muodostavia

yhdisteitä. Koska akustisten v r htelymoodien lukumäärä on aina 3 ja optiset fononit eivät kuljeta l mp  , alkeiskoppia kasvattamalla materiaali saadaan absorboimaan lämpöenergiaa enemmän optisten värähtelyjen kautta.

Reaalimaailman tilanteessa aineessa kulkee fononeja eri energioilla ja siten eri aallonpituuksilla. Ryhm nopeudella viitataan näiden amplitudien muodostaman aaltomuodon (engl. envelope) etenemisnopeuteen. Akustinen haara kuljettaa l mp   korkean ryhm nopeutensa vuoksi.¹² Koska äänen nopeus materiaalissa riippuu sen elastisesta jäykkyydestä, joka liittyy kemialliseen rakenteeseen, ryhm nopeutta voidaan alentaa valitsemalla materiaaleja, joissa on raskaita atomeja ja/tai heikkoja sidoksia (esimerkiksi Bi_2Te_3).

Yhtälön 4 kolmas termi viittaa fononien keskimääräiseen vapaamatkaan, joka kuvaa fononin todennäköisyyttä kulkea tietty matka materiaalissa siroamatta. Fononien siroamiselle on kolme merkitt v   mekanismia: raja-, epäpuhtaus- ja fononifononisirona.¹⁵ Raja- ja ep puhtaussironnat johtuvat kiteen säännöllisen rakenteen muutoksesta, mikä aiheuttaa muutoksen materiaalin elastisiin ominaisuuksiin. Fononifononisirona ei riipu materiaalin elastisista ominaisuuksista, vaan vuorovaikuttavien fononien aaltovektorien suuruuksista. Fononifononisirona voidaan edelleen jakaa normaaliprosessiin ja Umklapp-prosessiin. Normaaliprosessit dominoivat alemmissa lämpötiloissa, kun fononien tiheys on alhaisempi. Umklapp-prosessien merkitys kasvaa korkeammissa lämpötiloissa. Yksinkertaisimmassa tapauksessa kaksi fononia aaltovektoreilla \mathbf{k}_1 ja \mathbf{k}_2 törmäävät tuottaen uuden fononin aaltovektorilla \mathbf{k}_3 .⁹

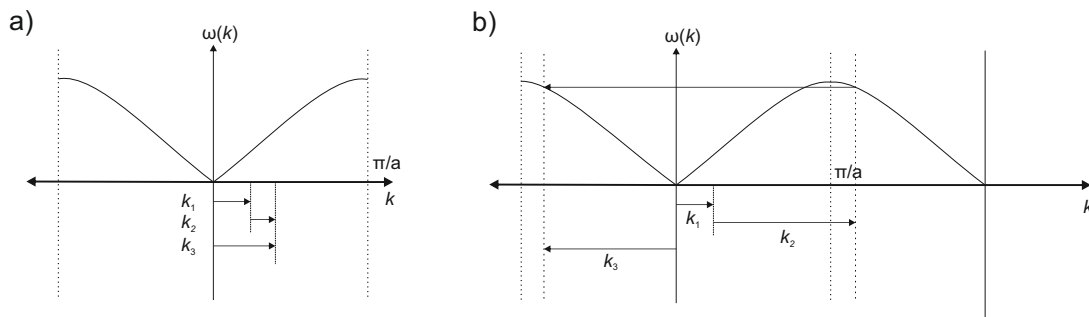
$$\hbar\omega(\mathbf{k}_1) + \hbar\omega(\mathbf{k}_2) = \hbar\omega(\mathbf{k}_3) \quad (5)$$

Fononit eivät kanna fysikaalista liikem  r  , mutta ne voidaan rinnastaa partik-

keleihin ja niille voidaan merkitä kvasiliikemäärä. Liikemäärän säilymislaista ja fononien dispersiorelaation jaksollisuudesta johtuen

$$\hbar\omega(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k} + \mathbf{b}) \quad (6)$$

jossa \mathbf{b} on käänteishilavektori. Koska vain 1. Brillouin-vyöhyke on fysikaalisesti merkittävä fononien välittämän informaation suhteen,¹⁴ yhtälön 5 kuvaamalla operaatiolla päädytään Umklapp-prosessissa identtiseen pisteeseen kuvan 2b mukaisesti.



Kuva 2: Vertailu normaaliprosessin (a) ja Umklapp-prosessin (b) välillä akustisille fononeille.⁹

Raja-fononisirona johtuu säännöllisen kiderakenteen epäjatkuvuudesta raerajalla. Sen merkitys on suurin matalimmissa lämpötiloissa, kun fononien aallonpituus on kiteen koon luokkaa, ja kasvaa raekoon pienentyessä. Tämän vuoksi erilaisia nanokomposiitti- ja nanodispersiomateriaaleja on tutkittu runsaasti tavoitteena hyödyntää mm. raerajasironnan vaikutusta termoelektrisiin ominaisuuksiin.^{16–18}

Kolmas sirontamekanismi on epäpuhtaussirona, joka aiheutuu fononin törmäyksestä

normaalista kiderakenteesta poikkeavaan kohtaan, kuten epäpuhtausatomiin, vakanssiin tai johonkin muuhun elastisiin ominaisuuksiin vaikuttavaan kidevirheeseen.⁹ Puolijohdemateriaalit ovat usein seostettuja riittävän sähkönjohtavuuden saavuttamiseksi, mikä tuo atomikokoluokan epäpuhtauksia kiderakenteeseen. Kun atomitason seostamisella voidaan saada aikaan lyhyiden aallonpituuksien sirontaa, nanopartikkeleilla voidaan tavoitella pitkien ja keskipitkien aallonpituusalueiden fononien sirontaa.¹⁷

Laskemalla yhteen raja-, epäpuhtaus- ja fononi-fononisironnasta aiheutuvat siroamisnopeudet τ_b^{-1} , τ_i^{-1} ja τ_{ph}^{-1} saadaan efektiivinen relaksaatioaika:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_{ph}} \quad (7)$$

Efektiivisen relaksaatioajan avulla voidaan laskea keskimääräinen vapaamatka:⁹

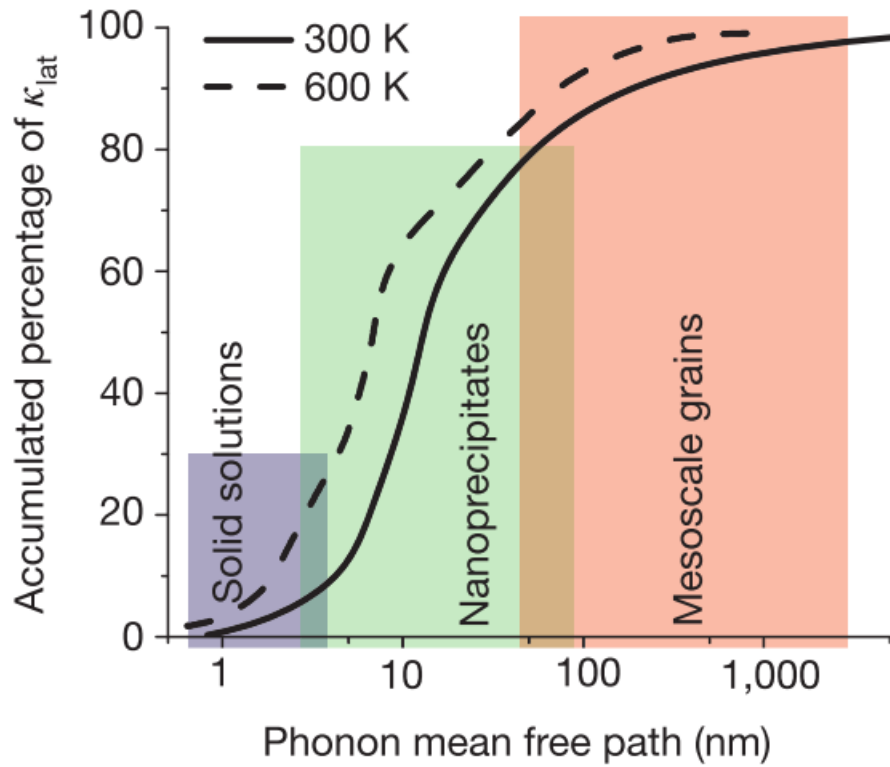
$$\Lambda_{ph} = \nu\tau \quad (8)$$

2 Nanokomposiittimateriaalit ja dimensionaalisuuden vaikutus termoelektrisiin ominaisuuksiin

Termoelektrisien materiaalien hyvyyslukuja on pitkään pyritty parantamaan atomitason seostamisen kautta. Erilaisia materiaalifaaseja on yhdistelty eri mittakaavoissa ja rakenneosien dimensioita muunneltu. Tässä luvussa käsitellään materiaalin koon ja dimensionaalisuuden vaikutuksia materiaalin ominaisuuksiin. Dimensionaalisuudella tarkoitetaan tässä yhteydessä materiaalifaasia rajoittavia ulottuvuuksia: esimerkiksi kaksiulotteinen materiaali on rajoitettu korkeussuunnassa hyvin ohueksi, muttei leveys- ja pituussuunnassa. Komposiitti on materiaali, jossa on eri faaseja.

Yhtälön 1 mukaan ZT lähestyy ääretöntä lämmönjohtavuuden κ lähestyessä nollaa. Koska κ koostuu elektronisesta osasta κ_e ja hilavärähtelyosasta κ_l , ja κ_e riippuu sähkönjohtavuudesta yhtälön 3 mukaisesti, lämmönjohtavuus ei voi pienentyä lähelle nollaa termoelektristen ominaisuuksien heikentymättä. Sähkönjohtavuutta voidaan kasvattaa seostamalla materiaalia, mutta tällöin κ_e kasvaa myös. Seostaminen tuottaa materiaaliin myös atomitason hilavirheitä, jotka voivat vaikuttaa alentavasti hilalämmönjohtavuuteen. Pitkään uskottiinkin materiaaleilla olevan tietty ”seosraja”, alin saavutettavissa oleva lämmönjohtavuus kyseiselle materiaalille.¹⁶ Myöhemmin esitetyt teoriat kvanttikaivoista ja nanorakenteista¹⁹ kumosivat käsityksen lämmönjohtavuuden alarajasta ja osoittivat uskomuksen johtuneen pelkällä seostamisella saavutetusta alarajasta. Seostamisesta aiheutuvat atomitason hilavirheet sirottavat lyhyen aallonpituuden fononeja, ja valmistamalla materiaaliin suuremman kokoluokan hilavirheitä voidaan sirottaa myös keskipitkien ja pitkien aallonpituuksien fononeja. Vastoin yleistä käsitystä näillä fononeilla

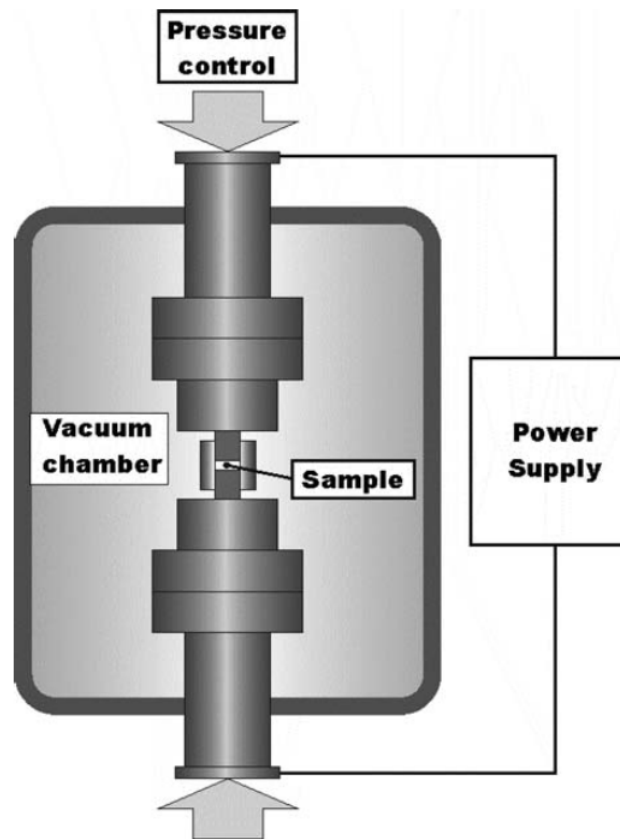
on merkittävä osa lämmönjohtavuudessa, kuten kuva 3 havainnollistaa.²⁰



Kuva 3: Eri aallonpituuksien fononien osuus PbTe:n hilälämmönjohtavuudessa sekä eri aallonpituuksia sirottavat rakenteet.²¹ Reproduced with permission from Biswas, K.; He, J.; Blum, I. D.; Wu, C.-I.; Hogan, T. P.; Seidman, D. N.; Dravid, V. P.; Kanatzidis, M. G. *Nature* **2012**, *489*, 414–8. Copyright 2012 Nature Publishing Group.

Sopivan kokoisilla nanokiteillä materiaaliin voidaan aiheuttaa raja-fononisirontaa. Tällaisia materiaaleja on suhteellisen helppo valmistaa jauhamalla kiinteät lähtöaineet esimerkiksi kuulamyllyllä (engl. ball milling, BM) ja kipinäplasma-*intra*amalla

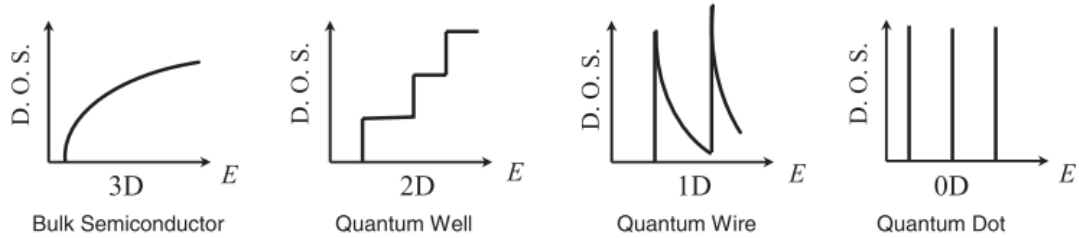
(engl. spark plasma sintering, SPS) näin saatu jauhe monoliittiseksi (kuva 4).²²



Kuva 4: Kaavio kipinäplasmastrausslaitteistosta. Pulssitettava sähkövirta lämmittää näytettä resistiivisesti.²³ Reproduced with permission from Munir, Z. A.; Anselmi-Tamburini, U.; Ohyanagi, M. J. Mater. Sci. **2006**, *41*, 763–777. Copyright 2006 Springer.

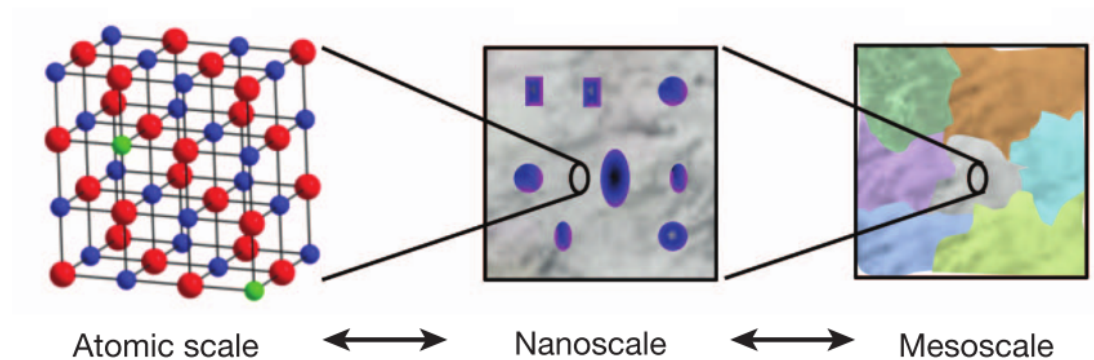
Jauhatusaikaa säätelämällä ja eri kokoisia jauheita sekoittamalla voidaan säädellä nanokiteiden kokoa ja kokojakaumaa. Materiaalifaasin mittojen lähestyessä nanotasoa vyöteorian oletukset eivät ole enää voimassa, mikä voidaan huomata mate-

riaalin tilatiheysfunktiossa (kuva 5).²



Kuva 5: Tilatiheysfunktiot kiteisille puolijohdemateriaaleille: kolmiulotteinen bulkki, kaksiulotteinen kvanttikaivorakenne, yksiulotteinen nanolanka ja 0-ulotteinen kvanttipiste.² Reproduced with permission from Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Tang, M. Y.; Yang, R. G.; Lee, H.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F. *Mater. Res.* **2006**, *886*, 1–10. Copyright 2011 Cambridge University Press.

Kuvan 5 perusteella on helppo ymmärtää esimerkiksi 0-ulotteisten nanosulkeumien vaikutus materiaalissa: energia ei voi välittyä hyvin sulkeumamateriaalin kautta, jos tilatiheys on nolla suurimmalla osalla energijaikaa. Kirjallisuudessa onkin esitelty niin sanottua “panoskooppista” lähestymistapaa: materiaaliin tuotetaan hilavirheitä eri kokoluokissa (atomitasolla, nanotasolla ja mesotasolla, kuva 6).²¹ Näin pyritään hyötymään erilaisten tilatiheysfunktioiden yhteensopimattomuudesta ja tämän aiheuttamasta lämmönkuljettajien siroonnasta.



Kuva 6: Kaavio mahdollisista eri mittakaavan hilavirheistä.²¹ Reproduced with permission from Biswas, K.; He, J.; Blum, I. D.; Wu, C.-I.; Hogan, T. P.; Seidman, D. N.; Dravid, V. P.; Kanatzidis, M. G. *Nature* **2012**, *489*, 414–8. Copyright 2012 Nature Publishing Group.

Pokropivny *et al.* ovat esitelleet kaikki nanorakenteet kattavan luokittelujärjestelmän, joka koostuu itse nanorakenteen dimensionaalisuudesta ja sen alkeisosien dimensionaalisuudesta (kuva 7).²⁴ Järjestelmä käyttää kaavaa $kDlmn$, jossa k on nanorakenteen dimensionaalisuus ja l, m sekä n ($k \geq l, m, n$; $k, l, m, n = 0, 1, 2, 3$) sen alkeisosien dimensionaalisuudet. Tällaisen luokittelun etuna on erilaisten monimutkaisten komposiittirakenteiden kuvailun yksinkertaisuus lyhyellä kaavalla. Standardisointi kaavamaiseksi ilmaisuksi myös helpottaa kuvaillun rakenteen esittämistä ja ymmärtämistä erilaisten nanorakenteiden yleistyessä.

Dimensionality classification of nanostructures ($L < 100 - 500 \text{ nm}$)

Designation: dimensionality of NS \rightarrow **kDl_mn** \leftarrow dimensionality of elementary units
 $k \geq l, m, n \quad \{k, l, m, n\} = \{0, 1, 2, 3\}$

Elementary building units :

1. 0D ○ ● Molecules, clusters, fullerenes, rings, metcarbs, thoroids, domens, particles, powders, grains, schwartzons	2. 1D — nanotubes, fibers, filaments, whiskers, spirals, belts, springs, horns, columns, needles, pillars, helicoids, wires, ribbons	3. 2D — layers
---	--	----------------------

0D-nanostructures :

4. 0D0 ○ ○ uniform particles arrays	5. 0D00 hetero-geneous particles arrays, "core-shell" dendrimers, ⊙, onions
---	---

1D-nanostructures :

6. 1D0 ○ ○ ○ ○ ○ molecular chains, polymers

7. 1D00 ● ○ ○ ⊙ heteropolymers	8. 1D1 — bundles, ropes, cables, corals	9. 1D11 — heterochains, heterocables, saws, hair, heterobundles, junctions, combs, bows	10. 1D10 ○ ○ ○ ○ beads, pea-pods, fullereno-fibers
--------------------------------------	---	---	--

2D-nanostructures :

11. 2D0 ○ ○ ○ ○ ○ fullerene films	12. 2D1 — nanostaw, PhC, fibers films
---	---

13. 2D2 — tiling, mosaic, layered films	14. 2D00 ○ ○ ○ ○ heterofilms of heteroparticles, fullereno-powders	15. 2D10 — films of pods, fullereno-fibers	16. 2D11 films of fibers and nanotubes, PhC-waveguides
17. 2D20 — fullereno-plate films	18. 2D21 — bridges, fiber-layer films	19. 2D22 hetero-layers, MOS-structures	20. 2D210 — fullerene-fiber-layer films

3D-nanostructures :

21. 3D0 — Fullerites, clathrates, powder skeletons, fog	22. 3D1 — skeletons of fibers, nanotubes	23. 3D2 — layer skeletons, buildings, honeycombs, foams	24. 3D00 — sols, colloids, smogs, heteroparticles composites
25. 3D10 — skeletons of fibers-powders	26. 3D11 — skeletons of heterofibers, nanotubes	27. 3D20 — intercalates, skeletons of layers and powders	28. 3D21 — Cross-bar-layers, layer-fiber skeletons
29. 3D22 — heterolayers	30. 3D30 — opals, dispersions, particles, pores, fullerenes in matrix	31. 3D31 — membranes, PhC, fiber composites, waveguides	32. 3D32 friction pairs, contacts, interfaces, cavities, grain boundaries
33. 3D210 — composites of layers, fibers and particles in matrix	34. 3D310 — membranes + impurities, powder-fiber composites	35. 3D320 — powder-layers composites	36. 3D321 — layers-fibers-composites in matrix, VCSEL

Kuva 7: Kooste erilaisista nanorakenteista ja näille ehdotettu luokittelutapa.²⁴
 Reproduced with permission from Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V. Mater. Sci. Eng. C **2007**, *27*, 990–993. Copyright 2007 Elsevier.

2.1 3D-rakenteet

Kolmiulotteisilla rakenteilla viitataan homogeenisiin bulkkimateriaaleihin, joissa on seostettuna kiinteäksi liukseksi pistemäisiä atomitason virheitä. Tämä on osoittautunut historiallisesti onnistuneeksi strategiaksi, mistä esimerkkinä voidaan mainita $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ -tyypin materiaalit.²⁵ Pistemäiset hilavirheet sirottavat lyhyiden aallonpituuksien fononeja tehokkaasti kasvattaen ZT-hyvyyslukua alhaisemman hilalämmönjohtavuuden kautta. Materiaaliin voidaan myös tuottaa nanokiteitä²⁶ tai suurempia rakeita²¹ eri aallonpituuksien fononien sirottamiseksi. Tällainen materiaali voidaan valmistaa esimerkiksi mekaanisella sekoittamisella (engl. bulk mechanical alloying, BMA),²⁷ liuossynteesillä²⁸ tai edellä kuvatulla BM-SPS-menetelmällä.²²

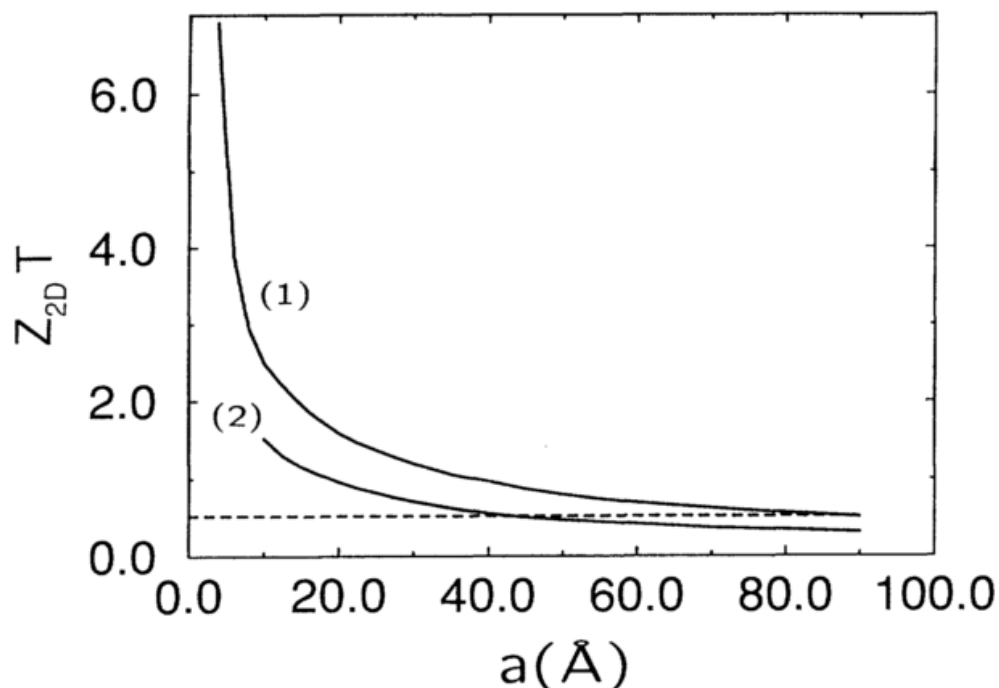
2.2 2D-rakenteet

Kaksiulotteisilla rakenteilla viitataan tässä yhteydessä erilaisiin mikro- tai nanotason heterokerrosmateriaaleihin (2D22, 2D20 yms.). Tällaisille rakenteille voidaan mitata hyvinkin paljon kolmiulotteisista bulkkimateriaaleista poikkeavia ominaisuuksia, joista termoelektriset ovat tämän tutkielman kannalta tärkeimpiä.

Kaksiulotteisten rakenteiden valmistuksessa erilaiset ohutkalvomenetelmät ovat osoittautuneet tärkeiksi.^{22,29–33} Näillä menetelmillä voidaan valmistaa useita eri materiaaleja.^{34–38} Eri menetelmillä on omat vahvuutensa ja heikkoutensa: PVD-menetelmät edellyttävät korkeita vakuumeja ja siten kalliita reaktiokammioita; CVD-menetelmät toimivat alhaisemmassa vakuuissa, mutta edellyttävät syvälistä kemian ymmärrystä ja sopivia lähtöaineita. Esimerkiksi atomikerroskasvatuksella voidaan valmistaa lukuisia materiaaleja, kuten oksideja, metalleja ja puo-

lijohteita, konformaalisesti ja hyvin toistettavasti.³⁸ ALD:n itserajoittavuudesta on hyötyä, kun halutaan säädellä kalvon paksuutta tarkasti ja luotettavasti, mikä on tärkeää erilaisten kaksikulotteisten komposiittien tutkimuksessa. Kvanttikaivorakenteita valmistettaessa paksuuden tarkka hallinta on kriittistä, sillä kerrokset ovat ohuita ja ZT riippuvainen kerrosten paksuudesta.^{39–41}

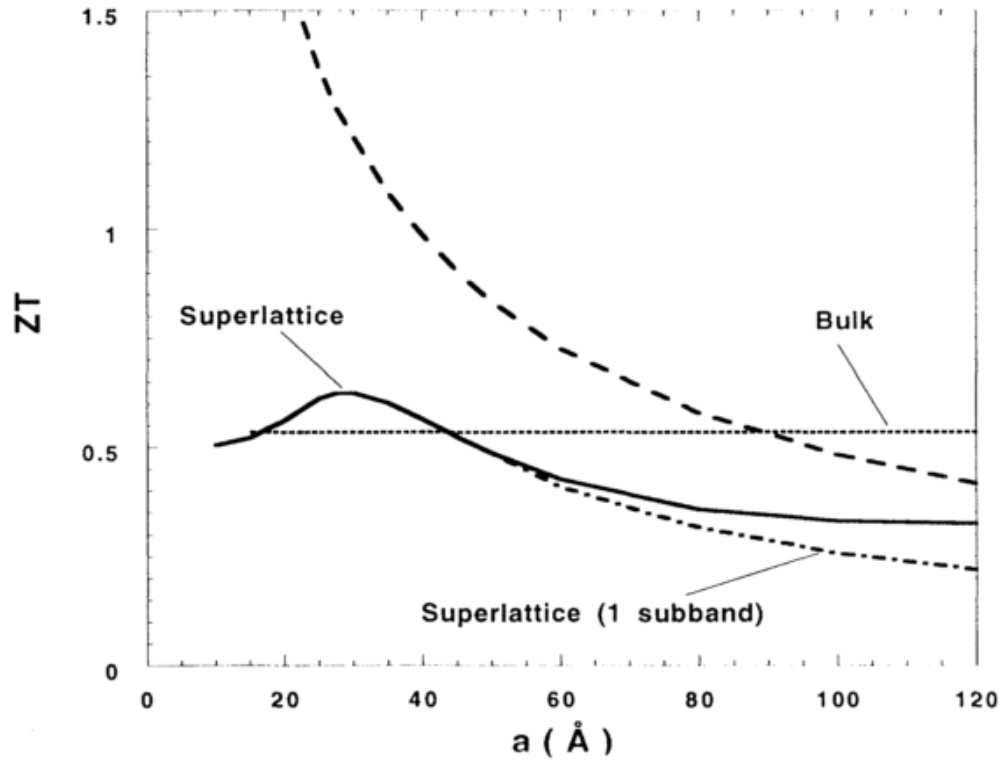
Hicks ja Dresselhaus esittivät 1990-luvun alkupuolella uuden lähestymistavan termoelektrisiin materiaaleihin: superhilarakenteet (engl. superlattice structure).¹⁹ Lähtökohtana laskennallisessa tutkimuksessa käytettiin puhdasta vismuttitelluridia Bi_2Te_3 , jolle ilmoitettiin hyvyysluvaksi 0,67 (300 K). Kvanttikaivorakenteiselle (engl. quantum well) vismuttitelluridille laskettiin jopa 13-kertainen parannus bulkkirakenteen hyvyyslukuun (kuva 8), ja tätä perusteltiin materiaalin hyvin anisotrooppisella efektiivisen massan tensorilla. Tämän parannuksen saavuttamiseksi kerrokset olisi kuitenkin kasvatettava a-c-tason suuntaisesti, eli siten, että viisikerrokset ja niiden välissä olevat van der Waals -välit ovat kohtisuoraan substraattiin nähden. Virran olisi tällöin kuljettava suuren liikkuvuuden akselin a suunnassa, eli kovalenttisesti sitoutuneiden kerrosten suuntaisesti.



Kuva 8: Laskennallinen ZT kaksiulotteisen Bi_2Te_3 -kerroksen paksuuden funktiona.¹⁹ Kuvaaja 1 esittää a-b-tason ja kuvaaja 2 a-c-tason suuntaisesti orientoituneita kerroksia. Reproduced with permission from Hicks, L. D.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 727–731. Copyright 1993 American Physical Society.

Kvanttikaivo on käsitteenä tullut tunnetuksi esimerkiksi kvanttifysiikan mallista, jossa hiukkanen on äärettömän syvässä yksiulotteisessa potentiaaliuopassa. Hicksin ja Dresselhausin mallissa oli käytetty ideaaliolosuhteita, kuten äärettömän syvää kuoppaa ja nollan paksuista seinämää. Broido *et al.* ovat mallintaneet superhilarakenteita realistisemmin parametrein.³⁹ Lähtökohtana käytettiin bulkkimateriaalin vyörakenteen muutosta superhilarakenteeksi. Seinämien korkeus oli otettu äärelliseksi ja kvanttikaivon ja seinämien materiaaleille oletettu samat

varausten kuljettajien massat, liikkuvuudet sekä hilalämmönjohtavuudet. Kuvassa 9 on esitetty Broidon *et al.* tutkimuksen tulokset verrattuna bulkkiarvoihin sekä Hicksin ja Dresselhausin laskemiin tuloksiin.

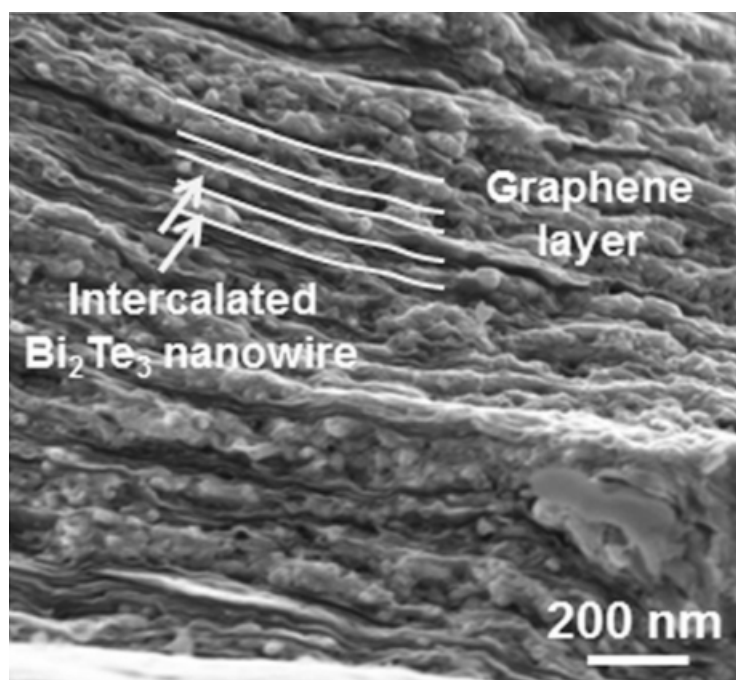


Kuva 9: Broidon *et al.* tutkimuksen tulokset Bi_2Te_3 -superhilarakenteelle verrattuna bulkkiarvoihin sekä Hicksin ja Dresselhausin laskemiin tuloksiin.³⁹ Kiinteä kuvaaja Broido *et al.*, katkonainen kuvaaja Hicks ja Dresselhaus¹⁹ Reproduced with permission from Broido, D. A.; Reinecke, T. L. Phys. Rev. B **1995**, *51*, 13797–13800. Copyright 1995 American Physical Society.

Eräs huomionarvoinen ominaisuus ohuissa kaksiulotteisissa rakenteissa on vasteaika: materiaalin massan pienentyessä myös lämpökapasiteetti pienenee. Venkata-

subramanian *et al.* mittasivat valmistamilleen superhilarakenteisille kalvoille vasteajaksi $15 \mu\text{s}$ lämpötilamuutoksesta jännitteen vakiintumiseen, kun bulkkirakenteelle vastaava aika oli $0,35 \text{ s}$.⁴² Vasteaika on noin $4l^2\pi^{-2}D^{-1}$, jossa l on termoelementin paksuus ja D terminen diffuusiokerroin. Ohutkalvoelementin paksuus oli $5 \mu\text{m}$ ja bulkkielementin millimetritluokkaa. Vasteaika voi nousta merkittäväksi tekijäksi sovelluksissa, joissa lämpötilavaihtelut ovat nopeita ja tarvitaan ajallisesti tarkkaa lämpötilamittausta.

Usein 2D-materiaaleista puhuttaessa tulee ensimmäisenä mieleen grafeeni, joka on yksittäinen atomikerros sp^2 -hybridisoitunutta hiiltä. Grafeeni on pitkään ollut mielenkiintoinen materiaali: se on joustavaa ja ilmentää edellä kuvattua radikaalia eroa makrotason 3D-rakenteisiin. Eräessä teoreettisessa tutkimuksessa grafeenille ennustettiin huomattavan korkeaa hyvyyslukua (ZT jopa 4, 300 K).⁴³ Kokeellisissa tutkimuksissa grafeenille on kuitenkin mitattu heikkoja hyvyyslukuja oletettavasti sen korkean lämmönjohtavuuden vuoksi ($1900 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).⁴⁴ Ju *et al.* määrittivät valmistamalleen grafeenille hyvyysluvuksi 0,007 tutkiessaan Bi_2Te_3 /grafeeni-interkalaattirakenteen termoelektrisiä ominaisuuksia.⁴⁵ Tutkijat valmistivat Bi_2Te_3 -nanolankoja liuosmenetelmällä pelkistämällä telluuri(IV)oksidia hydratsiinilla etyleeniglykoliliuoksessa ja antamalla muodostuneiden Te-nanolankojen reagoida vismuttinitraatin kanssa. Komposiittimateriaali valmistettiin sekoittamalla grafeeni- ja nanolankaliuokset, suodattamalla ja kuivaamalla suodos ja kuumaprässäämällä näin saatu saostuma (673 K, 50 MPa, 10 min.). Menetelmä tuotti kuvan 10 mukaisen kerrosmaisen rakenteen.



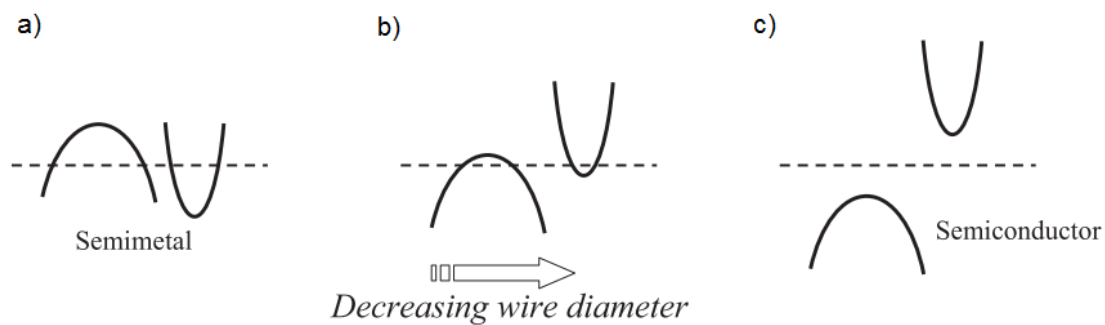
Kuva 10: SEM-kuva Bi_2Te_3 -nanolanka/grafeeni-nanokomposiittimateriaalista.⁴⁵ Reproduced with permission from Ju, H.; Kim, M.; Kim, J. *Chem. Eng. J.* **2015**, *275*, 102–112. Copyright 2015 Elsevier.

Grafeenille mitattiin positiivinen Seebeckin kerroin, mikä tarkoittaa sen olevan p-tyypin puolijohde. Bi_2Te_3 -nanolangoille taas mitattiin n-tyypin puolijohdeelle ominainen negatiivinen Seebeckin kerroin. Näiden materiaalien yhdistäminen ei ole optimaalista, sillä erimerkkiset varauksenkuljettajat heikentävät materiaalin kokonaistehoa. Tutkijat kuitenkin määrittivät valmistamalleen komposiittimateriaalille hyvyysluvaksi 0,2 huoneenlämmössä (20 m-% nanolanka/grafeeni).⁴⁵ Tämä on merkittävä parannus pelkän grafeenin hyvyysluvusta, mutta vaatimaton ottaen huomioon, että materiaalissa käytettiin vismuttitelluridia, joka on yksi parhaista tähän mennessä tutkituista termoelektrisistä materiaaleista. Toisaalta liuosynteesi voi olla houkutteleva valmistusmenetelmä, sillä siinä ei tarvita korkeita

vakuumeja ja monimutkaisia reaktoreita.

2.3 1D-rakenteet

Yksiulotteisilla rakenteilla viitataan nanolankatyypisiin materiaaleihin. Esimerkiksi vismutille on laskennallisesti ennustettu hyvyysluvun kasvavan langoilla, joiden paksuus on alle 10 nm.⁴⁶ Bulkkimateriaalina puhdas vismutti on puolimetalli, mutta tutkimuksen mukaan nanolangan paksuuden kautta voidaan muokata vismutin vyörakennetta puolijohteeksi (kuva 11).²



Kuva 11: Kaavio vismutin vyörakenteen muutoksesta nanolankamateriaaleissa. a) halkaisija $d \gg 50$ nm, b) $d \approx 50$ nm, c) $d \ll 50$ nm.² Reproduced with permission from Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Tang, M. Y.; Yang, R. G.; Lee, H.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F. *Mater. Res.* **2006**, *886*, 1–10. Copyright 2011 Cambridge University Press.

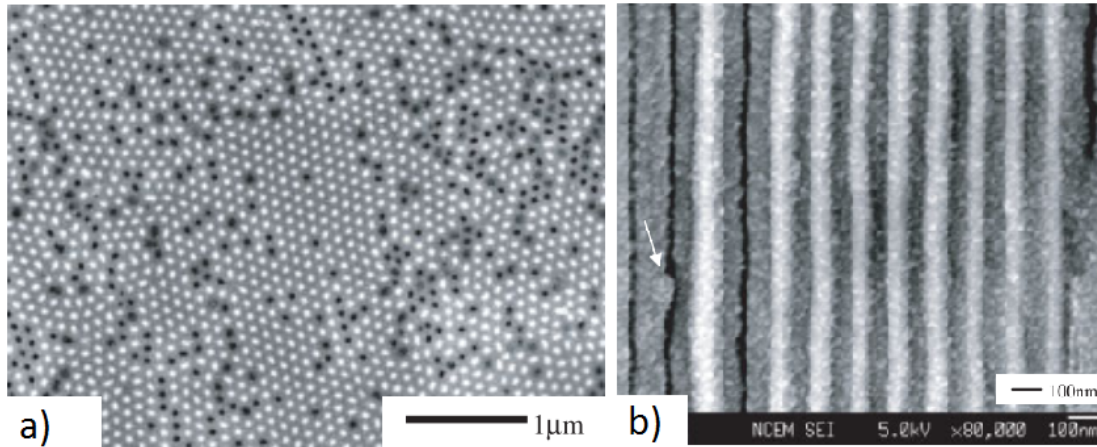
Nanokuituja on valmistettu esimerkiksi sähkökehräämällä jo kymmeniä vuosia.⁴⁷ Oksidinanokuituja voidaan valmistaa esimerkiksi sekoittamalla epäorgaanista suo-

laa polymeeriliuokseen sopivassa suhteessa ja kalsinoimalla sähkökehräimellä saatu orgaaninen/epäorgaaninen komposiittikuitu happipitoisessa atmosfäärissä.⁴⁸ Menetelmää ei kuitenkaan voida soveltaa esimerkiksi vismuttitelluridinanokuitujen valmistukseen, sillä kalsinointi ilmassa hapettaisi vismutin ja telluurin oksideiksi. Pelkistävässä atmosfäärissä kalsinointi ei tuota haluttua tulosta, sillä kalsinoinnin tarkoitus on poistaa orgaaninen aines kuiduista.

Eräs menetelmä vismuttitelluridinanolankojen valmistamiseksi on kasvattaa niitä anodisoidusta alumiinioksidista koostuvaan huokoiseen matriisiin.^{49,50} Sander *et al.* valmistivat templaatin avulla järjestettyjä Bi_2Te_3 -nanolankoja (kuva 13) elektrolyttisesti käyttäen substraattina huokoista anodisoitua alumiinioksidia.⁵⁰ Keskimääräiseksi nanolangan paksuudeksi määritettiin 45 nm ja huokoisen substraatin paksuudeksi 55–70 μm . Huukosista noin 70 % katsottiin täyttyneiksi tuottaen lankatiheydeksi noin $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Tutkijat eivät kuitenkaan mitanneet nanolankakomposiitin termoelektrisiä ominaisuuksia.



Kuva 12: Kaavio Bi_2Te_3 -nanolankaryhmitelmistä anodisoidussa alumiinioksidimatriisissa.⁵⁰ Modified from [50]. Reproduced with permission from Sander, M. S.; Prieto, A. L.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 665–667. Copyright 2002 John Wiley and Sons.



Kuva 13: a) SEM-kuva Bi_2Te_3 -nanolankaryhmitelmistä yläpuolelta: vaaleat pisteet ovat Bi_2Te_3 -nanolankojen päitä, tummat pisteet tyhjiä huokosia ja harmaa alue Al_2O_3 -matriisia. b) Poikkileikkaus-SEM-kuva Bi_2Te_3 -nanolangoista.⁵⁰ Modified from [50]. Reproduced with permission from Sander, M. S.; Prieto, A. L.; Gronsby, R.; Sands, T.; Stacy, A. M. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 665–667. Copyright 2002 John Wiley and Sons.

Chen *et al.* ovat myös valmistaneet Bi_2Te_3 -nanolankoja elektrolyttisesti anodisoituun alumiinioksidimatriisiin.⁴⁹ Vertailun vuoksi valmistettiin myös bulkinäyte sulattamalla stoikiometriset määrät lähtöaineita kvartsiputkessa. Tutkijat ilmoittivat huokosten läpimitaksi 120 nm, mikä myös oletettiin nanolankojen paksuudeksi. Seebeckin kertoimeksi nanolangoille määritettiin $-65 \mu\text{V K}^{-1}$ (300 K), mikä on noin kolmasosa bulkkimateriaalille määritellystä arvosta ($-220 \mu\text{V K}^{-1}$, 300 K). Syiksi tähän arveltiin virheitä kiderakenteessa ja telluuriylimäärää, mikä voi tuottaa epäoptimaalisen varauksenkuljettajatiheyden. Optimaaliseksi tiheydeksi on eräässä tutkimuksessa määritetty noin $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.¹⁰ Lämmönjohtavuudeksi bulkkimateriaalille määritettiin $\kappa = 2,08 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (300 K) ja nanolangoille puo-

lestaan $\kappa = 0,75 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (300 K). Näillä tiedoilla nanolangoille pystyttiin arvioimaan hyvyysluvaksi $ZT = 0,45$ (300 K) ja $ZT = 0,9$ (350 K). Bulkkinäytteelle laskettiin $ZT = 0,7$ (350 K).

2.4 0D-rakenteet

0-ulotteisilla rakenteilla tarkoitetaan erilaisia kvanttipisteitä sisältäviä materiaaleja. Kvanttipisteet ovat olleet tutkimuksen kohteena jo 1980-luvulta⁵¹ niissä ilmenneiden kvantti-ilmiöiden vuoksi (engl. quantum confinement). Partikkelin koon pientyessä sen energiajakauma muuttuu diskreetiksi: kuvan 5 tilatiheysfunktioista nähdään, että kvanttipisteissä elektroneilla voi olla vain diskreettejä energioita. Samalla energia-aukko kasvaa.⁵² Kriittinen koko potentiaalkuoppailmiön saavuttamiseksi on elektroni-aukkoparin Bohrin säteen kokoluokkaa. Bohrin säde voidaan laskea yhtälön 9 mukaan:⁵³

$$a_B = a_0 \epsilon \frac{m_e}{m^*} \quad (9)$$

jossa a_0 on vetyatomin Bohrin säde 0,053 nm, ϵ on dielektrinen vakio ja m^* on elektroni-aukkoparin redusoitu efektiivinen massa yhtälön 10 mukaan.

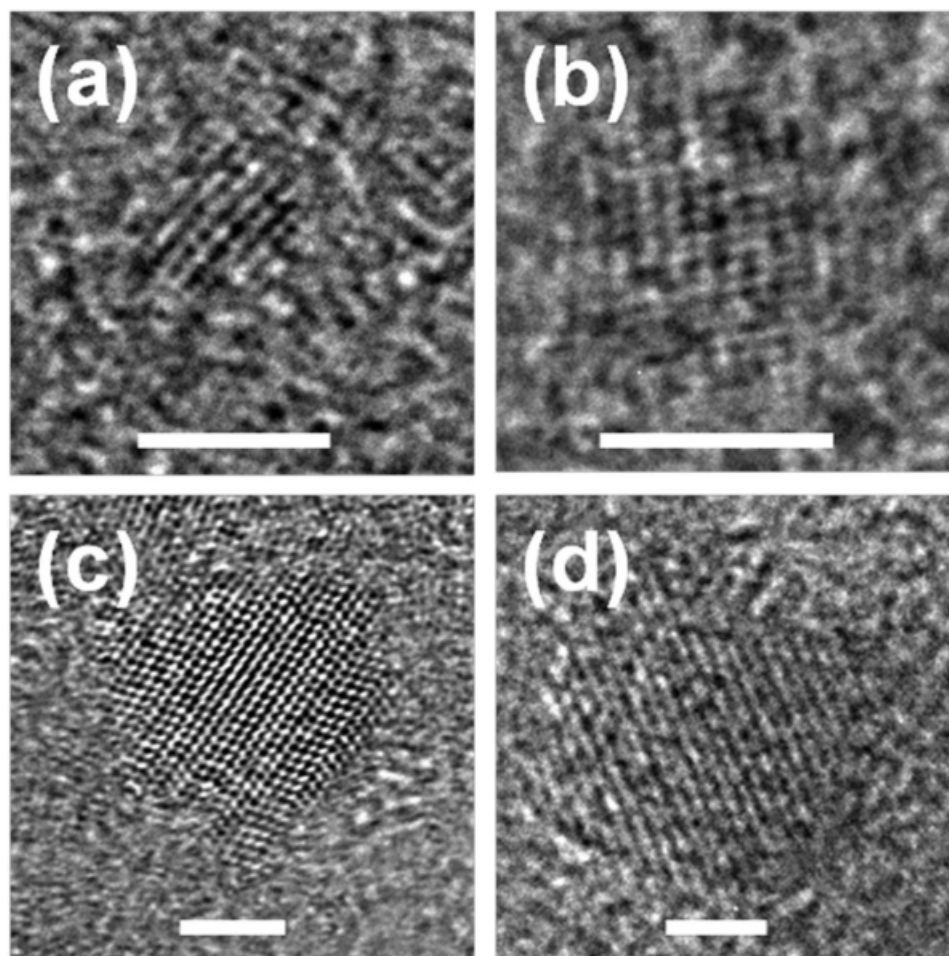
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (10)$$

Esimerkkejä Bohrin säteistä on esitetty taulukossa 2.

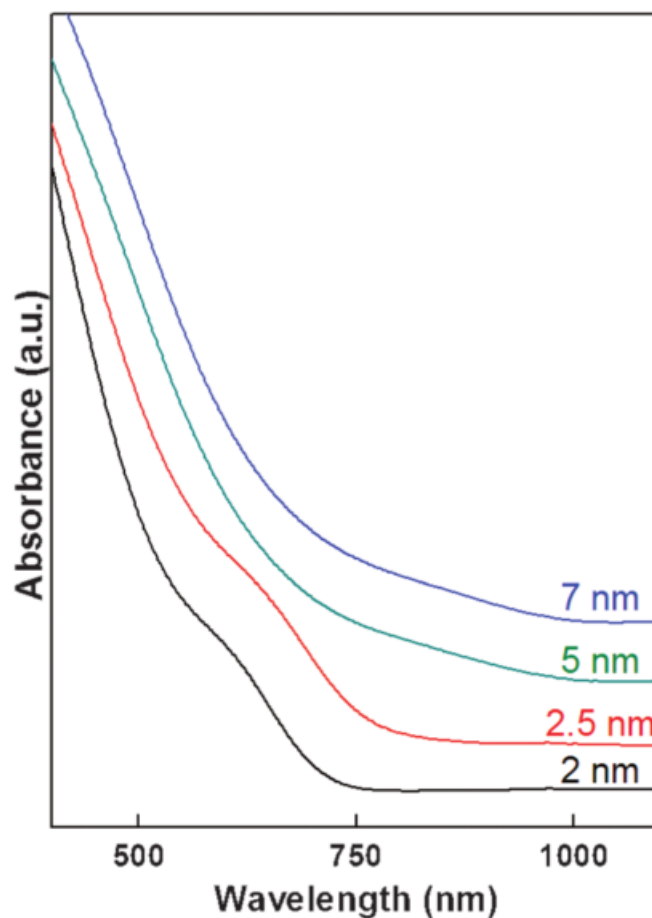
Taulukko 2: Elektroni-aukkoparin Bohrin säteitä tietyille materiaaleille.^{52,53}

Materiaali	Bohrin säde (nm)
CuCl	1
CdSe	6
PbSe	50
InSb	54
PbTe	82

Reaalimaailman tapauksessa täysin yhdenmukaisen kvanttipisteiden kokojakau-
man ja sitä kautta diskreetin energiaspektrin saavuttaminen on vaikeaa,⁵² sillä pie-
nillä partikkeleilla on suuri pintaenergia, mikä johtaa karkeutumiseen mm. Ostwal-
din mekanismin kautta (engl. Ostwald ripening). Kvanttipisteistä (kuva 14) te-
kee mielenkiintoisia niiden tilatiheysfunktion muokattavuus partikkelikoon kaut-
ta: Khare *et al.* ovat tutkineet 2-7 nm Cu₂ZnSnS₄-kvanttipisteiden optista absorp-
tiota ja havainneet absorboituvan aallonpituuden riippuvan partikkelikoosta (kuva
15).⁵⁴



Kuva 14: TEM-kuvat $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -kvanttipisteistä. Keskimääräinen halkaisija a) 2 nm b) 2,5 nm c) 5 nm d) 7 nm.⁵⁴ Reproduced with permission from Khare, A.; Wills, A. W.; Ammerman, L. M.; Norris, D. J.; Aydil, E. S. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11721–11723, 2011 Copyright 2011 Royal Society of Chemistry.



Kuva 15: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -kvanttipisteiden optiset absorptiospektrit keskimääräisen partikkelikoon mukaan.⁵⁴ Modified from [54]. Reproduced with permission from Khare, A.; Wills, A. W.; Ammerman, L. M.; Norris, D. J.; Aydil, E. S. Chem. Commun. **2011**, 47, 11721–11723, 2011 Copyright 2011 Royal Society of Chemistry.

Motivaatio termoelektristen kvanttistemateriaalien tutkimiseen on lähtöisin Hicksin ja Dresselhausin tutkimuksesta, missä kvanttikaivoille ja nanolangoille ennustettiin suuria hyvyyslukuja.⁵⁵ Harman *et al.* päättelivät, että jos vähentämällä dimensionaalisuutta kaksi- ja yksiulotteisiin materiaaleihin saavutetaan suurempia

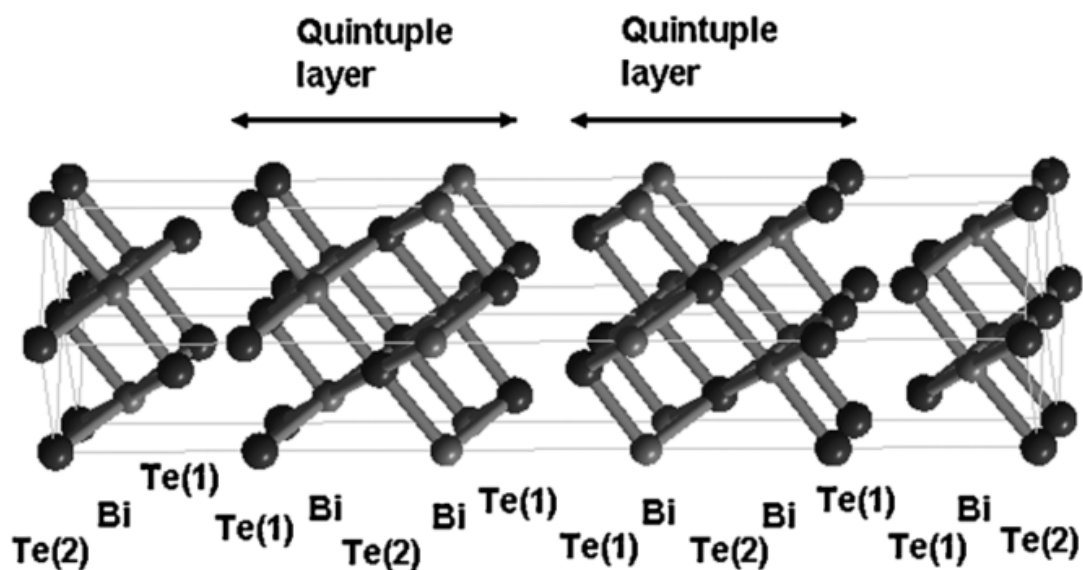
hyvyyslukuja, 0-ulotteiset materiaalit ovat luonnollisesti seuraava tutkimuskohde. Kvanttipisteitä onkin käytetty kvanttipistesuperhilarakenteissa (engl. quantum dot superlattice, QDSL): Harman *et al.* ovat tutkineet molekyylisuihkuepitaksialla (MBE) valmistettuja $\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}/\text{PbTe}$ -superhilarakenteita.⁵⁵ Lyijyn kalkogenuidit ovat tunnetusti korkean hyvyysluvun termoelektrisiä materiaaleja, ja näitä QDSL-rakenteita käsitellään tarkemmin osiossa 3.2.

3 Termoelektrisiä materiaaleja

Kirjallisuudessa on esitelty paljon mielenkiintoisia materiaaleja, joilla on tavoiteltu aiempaa korkeampia termoelektrisiä hyvyyslukuja. Tässä osiossa tarkastellaan tiettyjä hyvin tunnettuja termoelektrisiä materiaaleja ja nanokomposiittirakenteiden vaikutusta näiden termoelektrisiin ominaisuuksiin.

3.1 Bi_2Te_3

Vismuttitelluridi on puolijohde, jonka energia-aukko on 0,16 eV.¹ Bi-rikkaana se on p-tyypin ja Te-rikkaana n-tyypin puolijohde. Näitä molempia seostuksia käytetään termoelektrisissä laitteissa. Vismuttitelluridilla on huomattavan anisotrooppinen kiderakenne: se kiteytyy trigonaaliseen kidejärjestelmään (avaruusryhmä R-3m) hilaparametreilla $a = 4,3852 \text{ \AA}$, $b = 4,3852 \text{ \AA}$ ja $c = 30,4830 \text{ \AA}$.⁵⁶ Bi_2Te_3 muodostaa yhden kovalenttisesti sitoutuneen viisikerroksen kaavayksikköä kohden. Kolme kaavayksikköä muodostavat alkeiskopin van der Waals -sidosten yhdistäminä (ku-
vassa 16 sivuttaissuunnassa), mikä heikentää materiaalin mekaanista kestävyyttä kerrosten ollessa heikosti sitoutuneita toisiinsa.



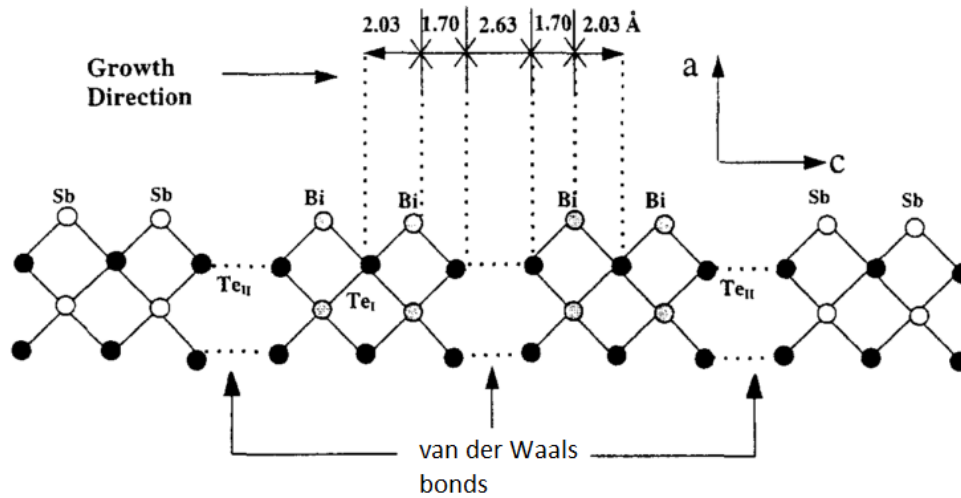
Kuva 16: Kaavio Bi_2Te_3 :n kiderakenteesta.⁵⁷ Modified from [57]. Reproduced with permission from Zhao, Y.; Hughes, R. W.; Su, Z.; Zhou, W.; Gregory, D. H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 10397–10401. Copyright 2011 John Wiley and Sons.

On tiedetty jo pitkään, että vismutti ja antimoni sekä näiden seokset ovat hyviä termoelektrisiä materiaaleja.⁵⁸ Tämä johtuu niiden suuresta sähkönjohtavuudesta suhteessa lämmönjohtavuuteen, mikä puolestaan johtuu niiden metallisesta luonteesta ja suuresta massasta. Puhtaina alkuaineina ja Bi/Sb-seoksina niiden termoelektrinen teho ei kuitenkaan ole riittävä käytännön sovellusten kannalta, joten täytyi löytää materiaali paremmilla ominaisuuksilla. Vismuttioksidia tutkittiin jo 1940-luvulla,⁵⁹ ja koska puolijohdemateriaalit olivat erityisen kiinnostava tutkimuskohde tuohon aikaan, vismuttitelluridi oli luonteva kandidaatti. Sitä voidaan valmistaa suhteellisen helposti punnitsemalla kvartsiputkeen stoikiometriset määrät vismuttia ja telluuria ja sulattamalla nämä vakuuissa.⁴⁹ Merkittävänä läpimurtona voidaan pitää Goldsmidin et al. vuonna 1954 julkaisemaa tutkimusta,

jossa vismuttitelluridimateriaalille mitattiin vuosikymmeniä ylivoimaisena pidetty Seebeckin kerroin $220 \mu\text{V K}^{-1}$.⁵⁸ Tyypillinen lämmönjohtavuus bulkki-(Bi,Sb)₂Te₃-materiaalille on $1,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.⁶⁰

Vismuttitelluridia on valmistettu lukuisin menetelmin, kuten jauhamalla ja sint-raamalla (esim. BM-SPS),²² pulssitetulla laserkasvatuksella (PLD),²⁹ sputteroi-malla,³⁰ kemiallisella kaasufaasikasvatuksella (CVD),³¹ ja atomikerroskasvatuk-sella (ALD).³² Näistä BM-SPS lienee yleisin bulkkimenetelmä, loput ovat ohut-kalvomenetelmiä.

Venkatasubramanian *et al.* valmistivat Bi₂Te₃/Sb₂Te₃-superhilarakenteita jo 1990-luvun loppupuolella MOCVD-menetelmällä.⁴⁰ Tutkimuksessa tuotiin esille tärkeä seikka: kerrostuneen kiderakenteen (kuva 17) ansiosta on helpompi kasvattaa staabiileja superhilarakenteita, sillä kerrokset terminoituvat van der Waals -sidospaikkoihin eivätkä sekoitu yhtä helposti kuin kolmiulotteisesti jatkuvan kiderakenteen materiaalit. Bi₂Te₃/Sb₂Te₃-superhilarakenne osoittautui p-tyyppin puolijoh-teeksi, eli elektroniaukot toimivat virrankuljettajina. Tutkijat havaitsivat, että kaikilla valmistetuilla kerrospaksuuksilla aukkojen liikkuvuus oli korkeampi kuin vastaavan resistiivisyyden (Bi_{0,5}Sb_{0,5})Te₃-seoksessa, mikä on osoitus pienemmästä epäpuhtaussironnasta. Kerrosten ollessa seostamattomia liikkuvuuden voidaan päätellä olevan parempi kerrosten tasossa kuin seostetussa materiaalissa, jossa epäpuhtausatomit sirottavat myös varauksenkuljettajia. Seebeckin kertoimen havaittiin kasvavan superhilamittojen pienentyessä 20 Å asti, jollaiselle rakenteelle mitattiin arvoksi $255 \mu\text{V K}^{-1}$. Samalla kuitenkin havaittiin aukkojen liikkuvuuden pienenevän huomattavasti siirryttäessä superhilamitassa alle alkeiskopin mitan 30 Å, mikä heikentää sähkönjohtavuutta. Tutkijat arvioivat parhaiden näytteidensä hyvyysluvaksi noin 2 (300 K), mikä on merkittävä parannus verrattuna bulkki-materiaaliin (0,67, 300 K¹⁹).



Kuva 17: Kaavio $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -superhilarakenteesta.⁴⁰ Reproduced with permission from Venkatasubramanian, R.; Colpitts, T.; Watko, E.; Lamvik, M.; El-Masry, N. J. Cryst. Growth **1997**, *170*, 817–821. Copyright 1997 Elsevier.

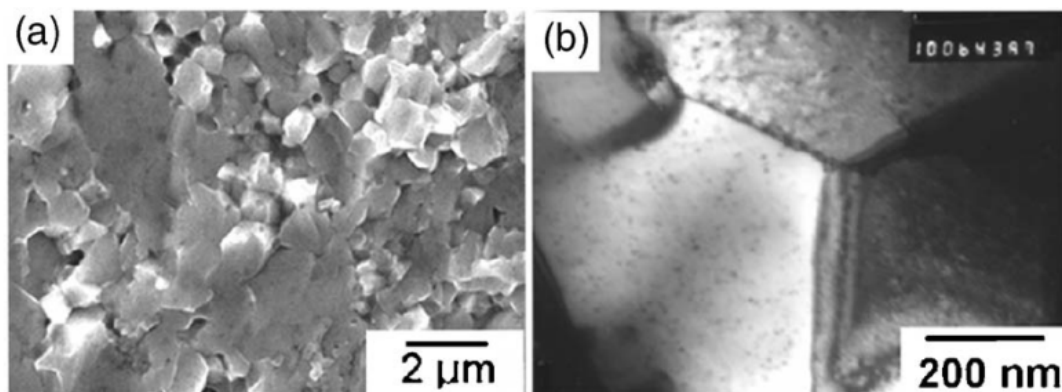
3.2 PbTe

Lyijytelluridi on tunnettu termoelektrisenä materiaalina pitkään, ja bulkkimuodossa sille tyypillinen ZT on noin 0,6 (300 K).⁶¹ Huolimatta materiaalin koostumisesta ympäristölle haitallisista raskasmetalleista sitä on tutkittu laajalti mm. bulkinanorakenteiden,⁶² nanokiteisten materiaalien,⁶³ superhilarakenteiden,⁶⁴ nanolankojen,⁶⁵ ja kvanttipisteylihilarakenteiden^{52,55,66} muodossa.

Martin *et al.* tutkivat liuossynteesillä tehtyjen PbTe-nanokiteiden valmistusta nanokomposiittitarkoituksiin.⁶³ Synteesi tuotti läpimitaltaan 100-150 nm kokoisia nanokiteitä, jotka kipinäplasmastrattiin monoliittiseksi materiaaliksi. Valmistus-

tulle näytteelle mitattiin Seebeckin kertoimeksi $324 \mu\text{V K}^{-1}$, mutta hyvyysluvuksi vain $ZT = 0,1$ (300 K). Oletettavasti pieni ZT johtuu materiaalin optimoimattomasta seostussuhteesta, mutta myös mittauslämpötilalla lienee suuri vaikutus: suuri osa PbTe-materiaaleista saavuttaa parhaan hyvyyslukunsa vasta korkeammissa lämpötiloissa.⁶⁷

Wang *et al.* tutkivat myös nanokiteisiä PbTe-pohjaisia bulkkimateriaaleja valmistamalla PbTe(Ag,Sb):ia puhtaista alkuaineista mekaanisesti seostamalla ja kipinäplasma-sintraamalla (BM-SPS).⁶⁸ Materiaalille, jonka tarkka koostumus oli $\text{Ag}_{0,75}\text{Pb}_{21,40}\text{Sb}_{1,00}\text{Te}_{20}$, määritettiin hyvyysluvuksi 1,37 (673 K). Tämä arvo on pienempi kuin Hsun *et al.* vastaavalle materiaalille mittaama (noin 1,6; 673 K⁶⁹), mutta Hsu *et al.* valmistivat näytteensä sulattamalla puhtaat alkuaineet yhdessä 4 tunnin aikana ja jäähdyttämällä seosta 40 tuntia. Wangin *et al.* käyttämä BM-SPS-menetelmä vei noin 3 tuntia (BM 3 h, SPS 10 min.). TEM-kuvasta (kuva 18b) voidaan havaita keskimäärin $1 \mu\text{m}$ kokoisissa kiteissä olevan läpimitaltaan noin 20 nm pisteitä. Tässä tapauksessa PbTe(Ag,Sb) voisi sisältää erkautuneita Pb- tai Ag-nanosulkeumia, jotka vaikuttavat termoelektrisiin ominaisuuksiin sirottamalla fononeja.⁶⁸ Sootsman *et al.* havaitsivat merkittävän pienenemisen hilälämmönjohtavuudessa PbTe-hilan sisältäessä 2 % Sb-sulkeumia.⁷⁰

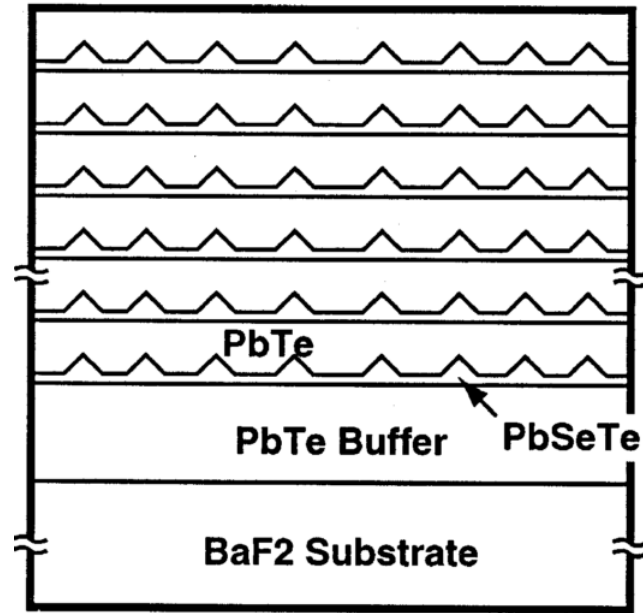


Kuva 18: a) SEM-kuva ja b) TEM-kuva AgPbSbTe-näytteestä.⁶⁸ Reproduced with permission from Wang, H.; Li, J. F.; Nan, C. W.; Zhou, M.; Liu, W.; Zhang, B. P.; Kita, T. Appl. Phys. Lett. **2006**, 88, 20–23. Copyright 2006 AIP Publishing LLC.

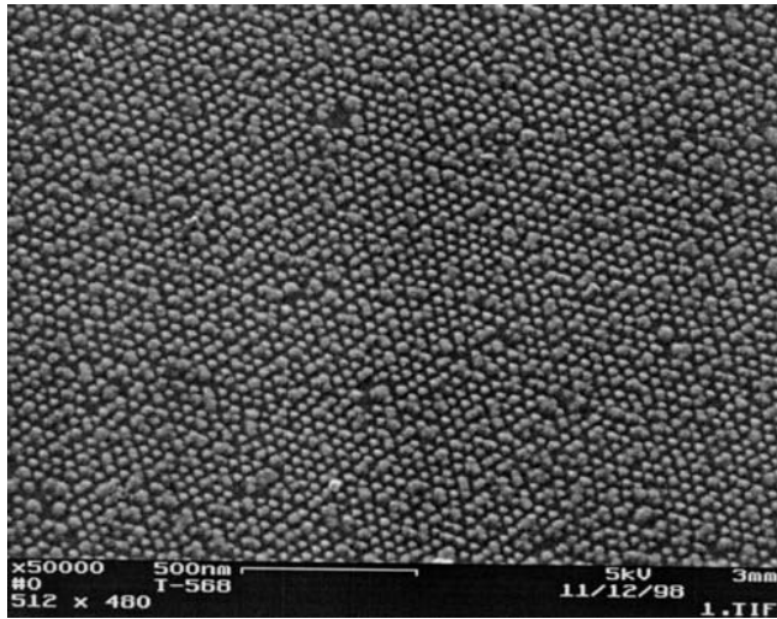
Hyväksi havaittu tapa sirottaa fononeja on ollut superhilarakenteiden käyttö.^{19,40} Caylor *et al.* ovatkin valmistaneet PbTe/PbTe_{0,75}Se_{0,25}-superhilarakenteita höyrystämällä.⁶⁴ Materiaaliin seostettiin myös vismuttiteelluridia n-tyypin puolijohteen valmistamiseksi. Superhilarakenteelle mitattiin lämmönjohtavuudeksi alimmillaan $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ja sitä verrattiin sekä pelkän PbTe-kalvon että PbTe_{0,85}Se_{0,15}-seoskalvon lämmönjohtavuuksiin, jotka olivat $8,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ja $3,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Alin lämmönjohtavuus mitattiin superhilalle, jossa yhden kerroksen paksuus oli 70 Å. Sähköisten ominaisuuksien muutosten tutkimiseksi mitattiin varauksenkuljettajien liikkuvuuksia eri kerrospaksuuksilla, mutta näissä ei huomattu suuria vaihteluja kerrospaksuuden funktiona. Liikkuvuudet olivat samaa suuruusluokkaa kuin seoskalvossa, mutta alhaisempia kuin puhtaassa PbTe-kalvossa. Tämä havainto eroaa Venkatasubramanianin *et al.* tutkimuksessa havaitusta noin kaksinkertaisesta elektroniaukkojen liikkuvuudesta Bi₂Te₃/Sb₂Te₃-superhilarakenteessa

(Bi,Sb)₂Te₃-kalvoon verrattuna.⁷¹ Seostetuissa materiaaleissa tapahtuu epäpuhtaussirontaa, mitä pyritään välttämään superhilarakenteella:⁴⁰ rajapinnat sirottavat fononeja tehokkaasti, mutta yhtenäinen materiaali mahdollistaa hyvän sähkönsiirton johtavuuden. Hyvyyslukuksi 55 Å kerrospaksuiselle superhilarakenteelle määritettiin 1,75 (425 K), ja verrokkiarvona käytettiin PbTe-bulkkimateriaalin arvoa 0,70 (425 K). Beyer *et al.* tutkivat vastaavaa PbTe/PbTe_{0,80}Se_{0,20}-superhilarakennetta ja määrittivät tälle hyvyyslukuksi 1,0 (425 K) 42 Å kerrospaksuudella.⁷² Tämä on samaa suuruusluokkaa Caylorin *et al.* laskeman arvon kanssa, ja havaitun pienen eron voidaan olettaa johtuvan koostumuksesta riippuvien sähköisten ominaisuuksien eroavuudesta.

Termoelektrisissä sovelluksissa on käytetty myös 0-ulotteisia rakenteita: Harman *et al.* ovat tutkineet kvanttipisteiden käyttöä lihilarakenteessa.⁵⁵ PbSe_{0,98}Te_{0,02}/PbTe-superhilarakenne valmistettiin MBE-menetelmällä PbTe-puskuroidulle BaF₂-substraatille (kuva 19). Hilaparametrien ero ohjaa PbSe_{0,98}Te_{0,02}-kerroksen kasvamaan saarekkeina lyijytelluridin päälle muodostaen kvanttipisteitä (kuva 20). PbSe_{0,98}Te_{0,02}/PbTe-superhilarakenteelle raportoitiin hyvyyslukuksi $ZT = 0,9$ (300 K), jota verrattiin aikansa parhaaseen PbTe/Te-superhilarakenteeseen, jolle oli ilmoitettu $ZT = 0,52$.⁷³



Kuva 19: Kaavio $\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}/\text{PbTe}$ -kvanttipistesuperhilarakenteesta BaF_2 -substraatin ja PbTe-puskurikerroksen päällä.⁵⁵ Reproduced with permission from Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Spears, D. L.; Walsh, M. P. J. Electron. Mater. **2000**, *29*, L1–L2. Copyright 2000 Springer.



Kuva 20: SEM-kuva saarekkeina kasvavasta $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}$ -kerroksesta.⁵⁵ Reproduced with permission from Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Spears, D. L.; Walsh, M. P. J. *Electron. Mater.* **2000**, *29*, L1–L2. Copyright 2000 Springer.

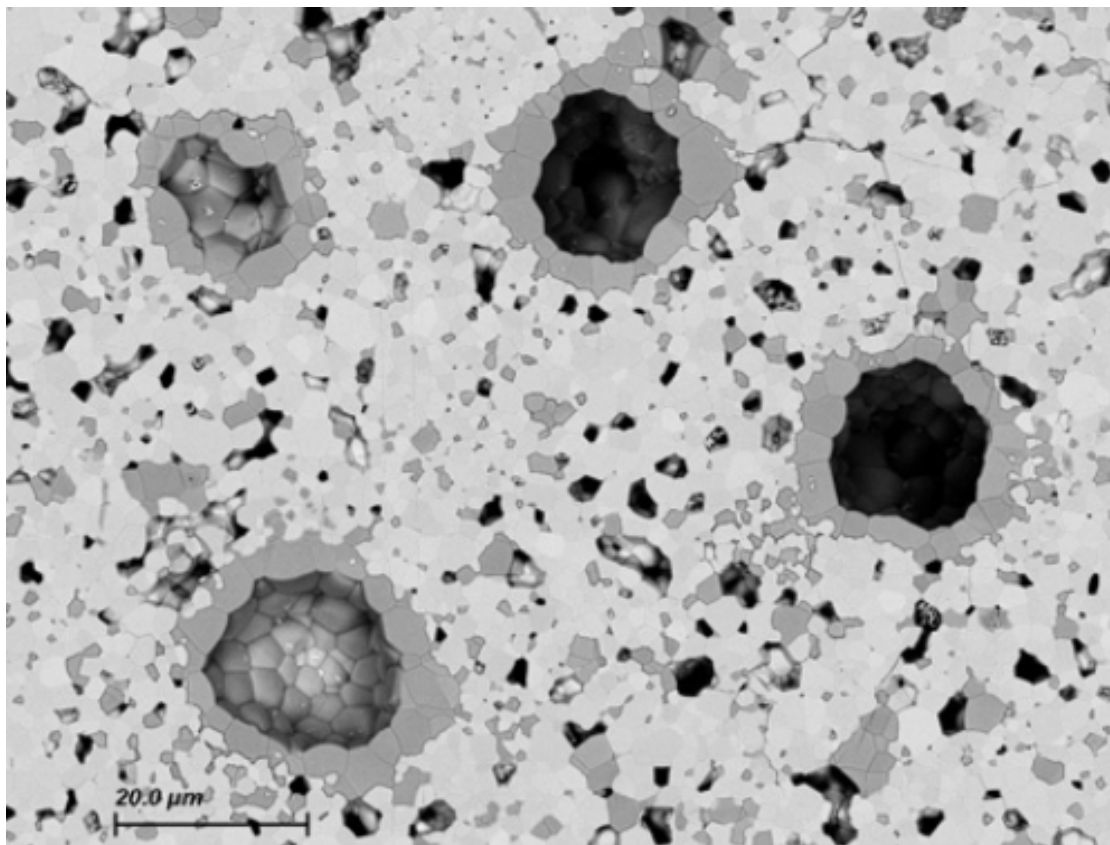
3.3 Oksidit

Kirjallisuudessa on raportoitu myös termoelektrisistä oksidimateriaaleista,^{74–78} joskin nämä ovat jääneet vähemmälle huomiolle kuin esim. Bi_2Te_3 . Yksi oksidien etu on niiden kestävyys hapettavissa olosuhteissa, mikä mahdollistaa niiden käytön korkean lämpötilan sovelluksissa happipitoisessa atmosfäärissä.

Okuda *et al.* ovat tutkineet $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$:ia ja sen termoelektrisiä ominaisuuksia.⁷⁶ Materiaali on yksi tutkituimmista perovskiittityypin siirtymämetallioksideista sen varauksenkuljettajatiheyden laajan muokattavuuden vuoksi. Yksittäis-

kiteistä $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$:ia valmistettiin vyöhykesulatusmenetelmällä siten, että $x = 0-0,1$. Materiaalille määritettiin hyvyyslukuksi 0,09. Pientä hyvyyslukua selitettiin materiaalin suurella lämmönjohtavuudella: $9 - 12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (300 K), kun bulkki- $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ -materiaalin lämmönjohtavuus on noin $1,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.⁶⁰

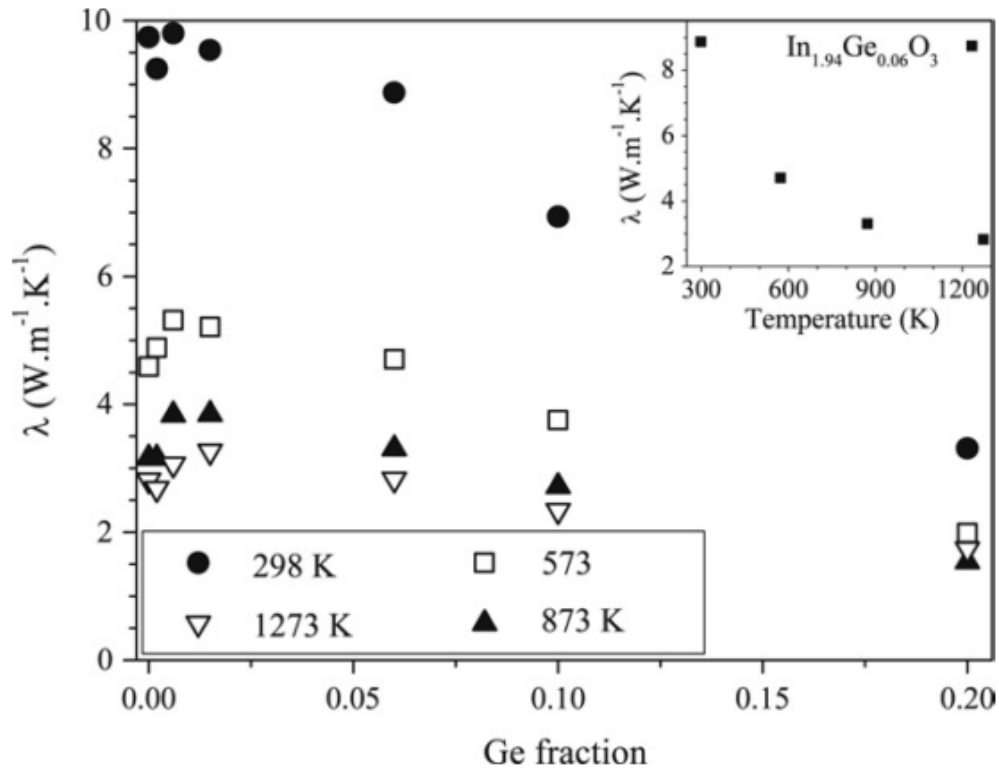
Bérardan *et al.* ovat puolestaan tutkineet Ge-seostetun indiumoksidin termoelektrisiä ominaisuuksia.⁷⁵ Näytteet valmistettiin indiumin ja germaniumin oksideista jauhamalla kuulamylyssä ja puristamalla saatu jauhe pelleteiksi, jotka sintrattiin 1570 K lämpötilassa happipitoisessa atmosfäärissä. Täydellisen reaktion varmistamiseksi näytteitä sintrattiin 48 tuntia. Tavoitellun yhtenäisen $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ -faasin sijaan analyysit osoittivat näytteiden koostuvan $\text{In}_{2-y}\text{Ge}_y\text{O}_3$ -matriisista ja $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ -sulkeumista, missä y on alle EDX:n havaitsemisrajan (kuva 21).



Kuva 21: SEM-kuva $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ -sulkeumista $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ -matriisissa.⁷⁵ Reproduced with permission from Bérardan, D.; Guilmeau, E.; Maignan, A.; Raveau, B. *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 97–101. Copyright 2008 Elsevier.

$\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$:n sähkönjohtavuuden muutoksesta germaniumin pitoisuuden x funktiona tutkijat päättelivät germaniumin liukoisuusrajan indiumoksidiin olevan $x = 0,01 - 0,015$.⁷⁵ Liukoisuusrajan ylittävä määrä erottuu mikrosulkeumina, mikä voidaan havaita lämmönjohtavuuden muutoksena (kuva 22). Puhtaalle ja alle esitetyn liukoisuusrajan seostetulle näytteelle mitattiin lämmönjohtavuudeksi $9,2\text{--}9,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (298 K), mutta germaniumin osuuden x ollessa 0,20 lämmönjohtavuus

oli $3,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (298 K).



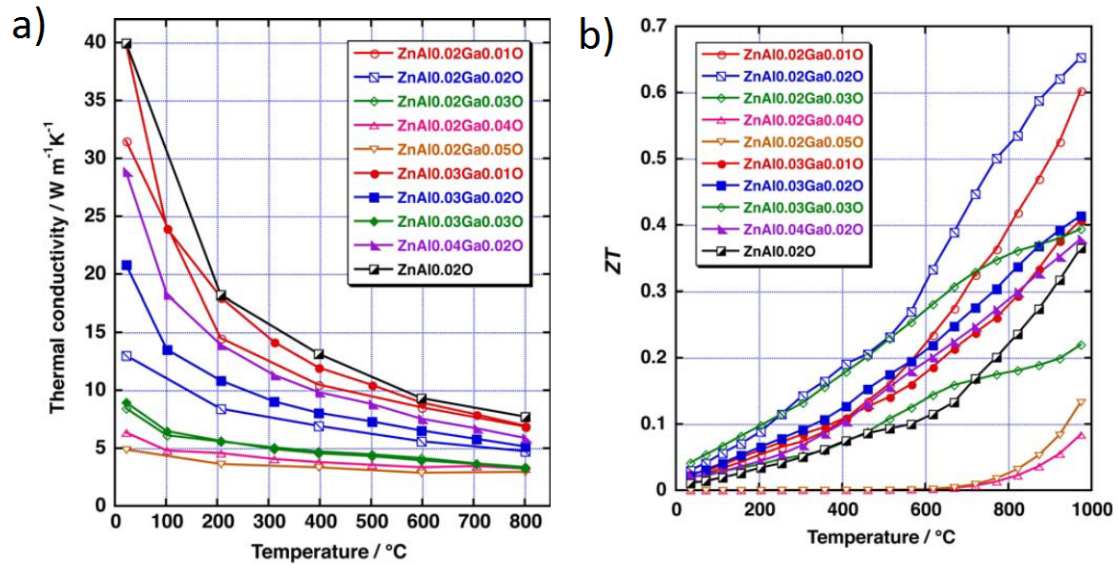
Kuva 22: $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ -näytteiden lämmönjohtavuus Ge-osuuden x funktiona.⁷⁵ Reproduced with permission from Bérardan, D.; Guilmeau, E.; Maignan, A.; Raveau, B. Solid State Commun. **2008**, *146*, 97–101. Copyright 2008 Elsevier.

Näytteille laskettiin alhainen noin 0,01 hyvyysluku huoneenlämmössä. Hyvyysluvun havaittiin kasvavan korkeammissa lämpötiloissa ja germaniumin osuuden kasvaessa, ja suurimmillaan hyvyysluvuksi laskettiin jopa 0,46 (1273 K). Taulukossa 3 on esitetty lasketut hyvyysluvut eri lämpötiloissa ja germanium-osuuksilla.

Taulukko 3: $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ -näytteiden hyvyysluvut Ge-osuuden x ja lämpötilan funktiona.⁷⁵

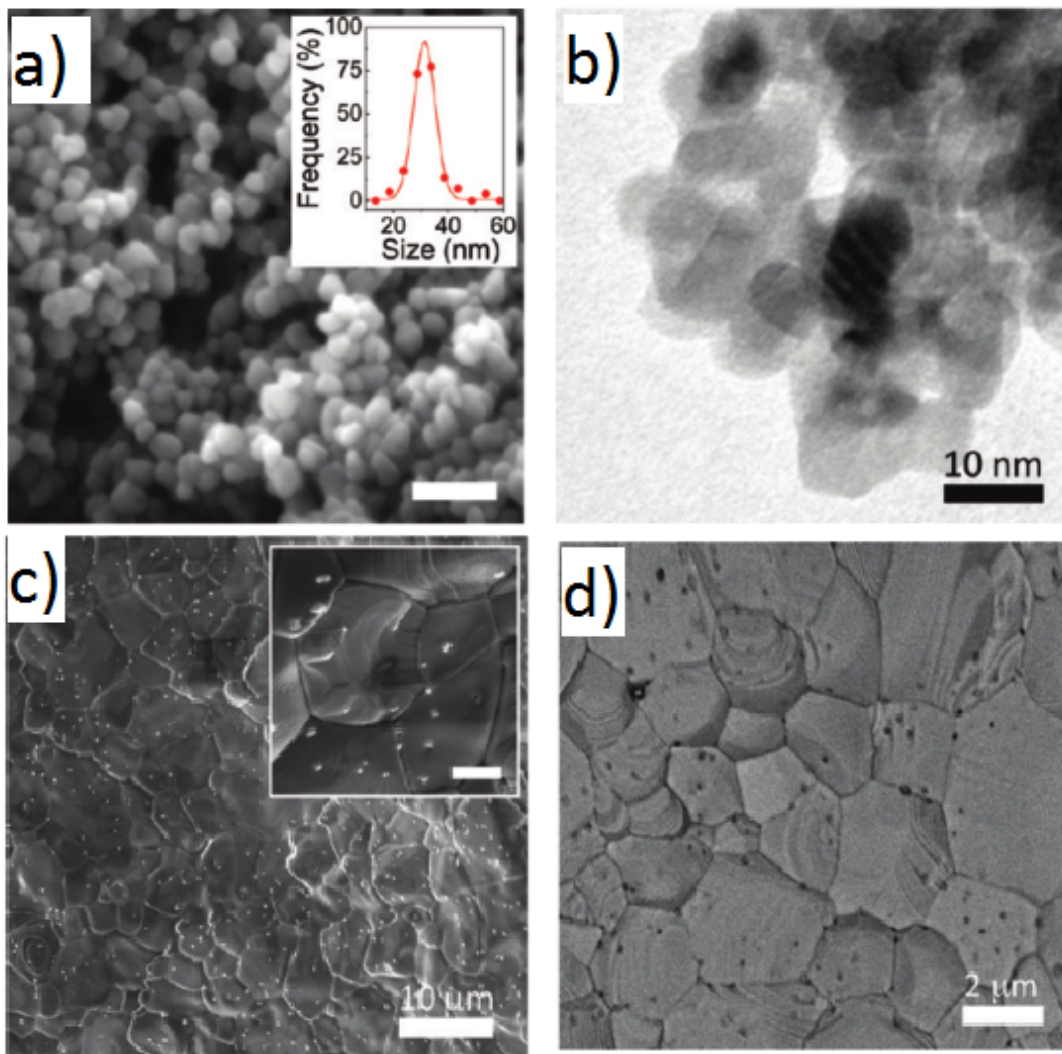
Ge-osuus x	Hyvyysluku			
	298 K	573 K	873 K	1273 K
0,00	0,01	0,07	0,06	0,1
0,06	0,01	0,06	0,18	0,39
0,10	0,01	0,06	0,19	0,41
0,20	0,01	0,07	0,22	0,46

ZnO-yhdisteitä on ehdotettu parhaiksi termoelektriseksi oksidimateriaaleiksi.⁷⁹ Seostamaton ZnO on n-tyypin puolijohde, mutta jo pienellä Al-seostamisella sen sähkönjohtavuus nousee moninkertaiseksi.⁸⁰ Ohtaki *et al.* ovat tutkineet Al- ja Ga-seostetun bulkkisinkkioksidin termoelektrisiä ominaisuuksia. Näytteet valmistettiin mekaanisesti seostamalla ja sintraamalla siten, että koostumukseksi saatiin $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{O}$, jossa $0,02 \leq x \leq 0,04$ ja $0 \leq y \leq 0,05$.⁷⁹ Näytteiden lämmönjohtavuudet erosivat huoneenlämmössä toisistaan huomattavasti (kuva 23a) korkeimman lämmönjohtavuuden ollessa $40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ koostumuksille $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,03}\text{Ga}_{0,01}\text{O}$ ja $\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}$ ja pienimmän $5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ koostumukselle $\text{Zn}_{0,93}\text{Al}_{0,02}\text{Ga}_{0,05}\text{O}$. Lämpötilan ollessa 1070 K erot pienenevät siten, että kaikilla tutkituilla koostumuksilla saavutettiin alle $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ lämmönjohtavuus.⁷⁹ Suuresta lämmönjohtavuudesta huolimatta tutkituista näytteistä korkein hyvyysluku laskettiin koostumukselle $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ga}_{0,02}\text{O}$: noin 0,65 (1247 K) (kuva 23b).



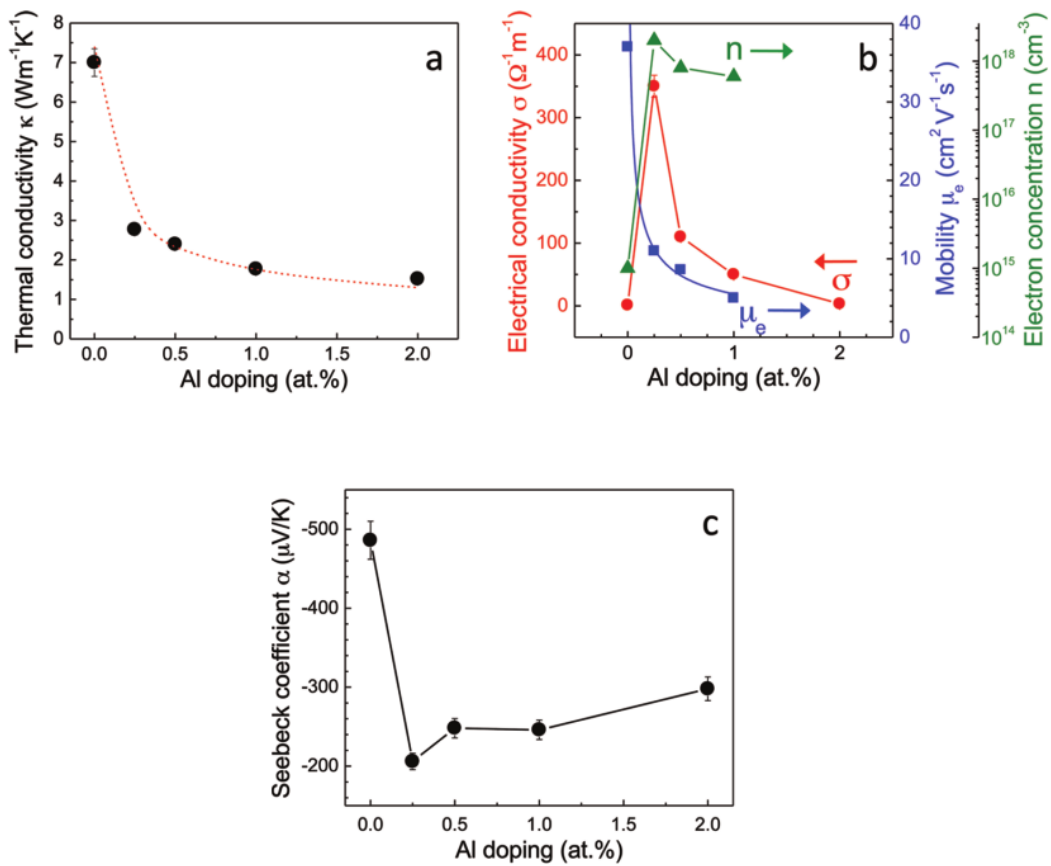
Kuva 23: Ohtakin *et al.* mittaamat a) lämmönjohtavuudet ja b) hyvyysluvut Al- ja Ga-seostetuille sinkkioksidinäytteille.⁷⁹ Reproduced with permission from Ohtaki, M. J. Ceram. Soc. Japan **2011**, *119*, 770–775.

Jood *et al.* ovat tutkineet nanorakenteen vaikutusta Al-seostetun sinkkioksidin lämmönjohtavuuteen valmistamalla nanokiteistä bulkkimateriaalia mikroaaltoavusteisesti sinkki- ja alumiinasetateista pentaanidiolissa käyttäen oleyyliamiinia pinta-aktiivisena aineena.⁸¹ Saadut nanokiteet puristettiin ja sintrattiin nanokomposiittipelleteiksi. Kiteiden keskikooksi määritettiin 25 nm ja saannoksi 50 %. Kuvas-
sa 24 on esitetty SEM- ja TEM-kuvat $\text{Zn}_{0.9975}\text{Al}_{0.0025}\text{O}$ -nanokiteistä. Nanokiteisiin huomattiin eriytyvän ZnAl_2O_4 -nanopartikkeleita (kuva 24c-d) kaikilla tutkituilla Al-seostuksilla.



Kuva 24: a) SEM-kuva ZnO-nanokiteistä ja näiden kokojakauma. b) TEM-kuva nanokiteistä. c) SEM-kuva nanokiteistä, joiden pinnassa nähdään ZnAl₂O₄-nanopartikkeleita. d) Takaisinsirontaelektronimikroskooppikuva ZnO-nanokiteistä: tummat pisteet pinnassa ovat ZnAl₂O₄-nanopartikkeleita.⁸¹ Reproduced (adapted) with permission from Jood, P.; Mehta, R. J.; Zhang, Y.; Peleckis, G.; Wang, X.; Siegel, R. W.; Borca-Tasciuc, T.; Dou, S. X.; Ramanath, G. *Nano Lett* **2011**, *11*, 4337–4342.

Termoelektrisiä ominaisuuksia mitattiin Al-seostuksen funktiona huoneenlämmössä (kuva 25). Lämmönjohtavuus (kuva 25a) pienenee jyrkästi pienestäkin Al-seostuksesta, mutta samalla pienenevät absoluuttinen Seebeckin kerroin (kuva 25c) ja Hall-liikkuvuus (kuva 25b). Sähkönjohtavuus kasvaa maksimiinsa Al-seostuksen ollessa 0,25 at-% pienentyen jyrkästi Al-seostuksen kasvaessa tästä suuremmaksi. Lämmönjohtavuuden voidaan olettaa pienenevän epäpuhtaussironnan takia ja absoluuttisen Seebeckin kertoimen pienenevän sähkönjohtavuuden kasvamisen vuoksi.



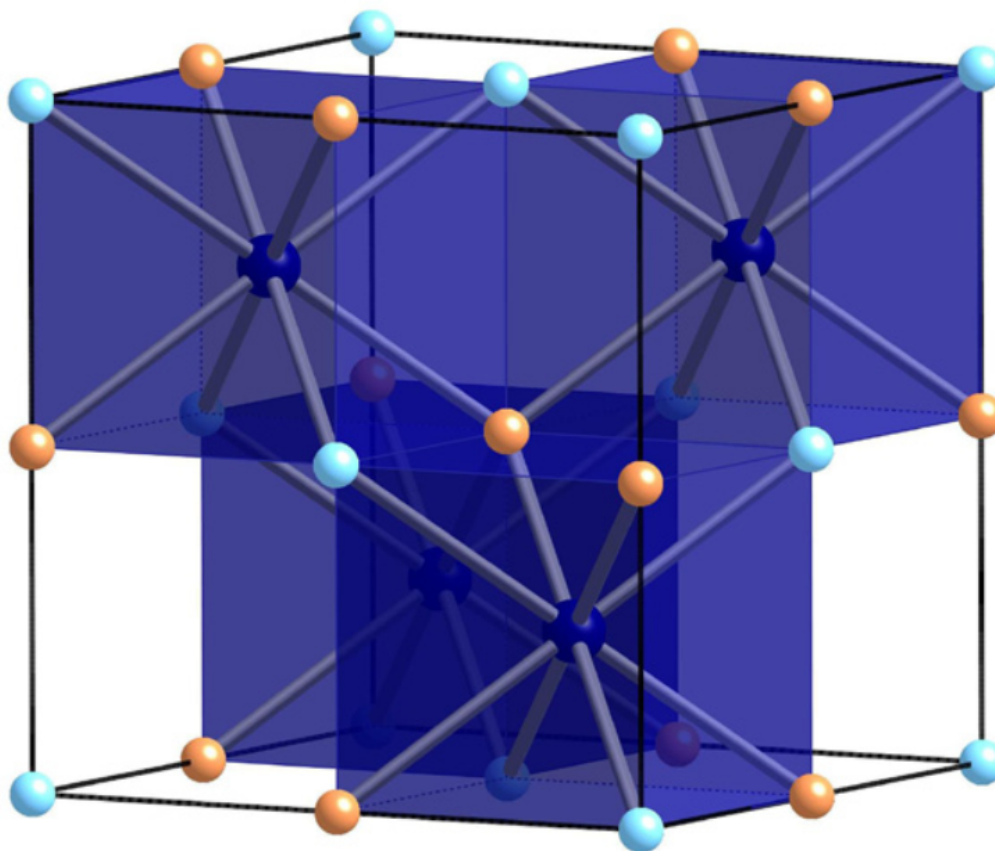
Kuva 25: Sinkkioksidinäytteille mitattu a) lämmönjohtavuus b) sähkönjohtavuus, Hall-liikkuvuus ja varauksenkuljettajatiheys ja c) Seebeckin kerroin Al-seostuksen funktiona.⁸¹ Reproduced (adapted) with permission from Jood, P.; Mehta, R. J.; Zhang, Y.; Peleckis, G.; Wang, X.; Siegel, R. W.; Borca-Tasciuc, T.; Dou, S. X.; Ramanath, G. Nano Lett **2011**, 11, 4337–4342.

Nanokomposiittirakenteella saavutettiin lämmönjohtavuudeksi optimaalisella Al-seostuksella 2,8 W m⁻¹ K⁻¹ huoneenlämmössä, kun Ohtaki *et al.* mittasivat vastaavalle suuremman Al-seostuksen materiaalille lämmönjohtavuudeksi 40 W m⁻¹ K⁻¹

huoneenlämmössä.⁷⁹ Ohtaki *et al.* mittasivat $\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}$ -näytteelleen Seebeckin kertoimeksi noin $-120 \mu\text{V K}^{-1}$ (1000 K), kun Jood *et al.* mittasivat $\text{Zn}_{0,9975}\text{Al}_{0,0025}\text{O}$ -näytteelleen $-315 \mu\text{V K}^{-1}$ (1000 K).^{79,81} Eron voidaan olettaa aiheutuvan erilaisista sähkönjohtavuuksista, jotka riippuvat seostuksesta, ja sitä kautta Hall-liikkuvuuksien eroista. Joodin *et al.* kuvaajasta (kuva 25b) nähdään Hall-liikkuvuuden ja sähkönjohtavuuden pienenevän jyrkästi Al-seostuksen kasvaessa. Pientä Hall-liikkuvuutta voidaan selittää suurella raerajapinta-alalla ja ZnAl_2O_4 -sulkeumilla. Nanokomposiittirakenteelle arvioitiin hyvyysluvaksi noin 0,44 (1000 K), kun bulk-kisinkkioksidille määritettiin hyvyysluvaksi 0,47 (1000 K).

3.4 Puoli-Heusler-yhdisteet

Puoli-Heusler-yhdisteillä (engl. half-Heusler alloy) viitataan yhdisteisiin yleisellä muodolla ABC (A on elektroposiitivinen metalli, B siirtymämetalli ja C pääryhmän alkuaine, kuten Sn tai Sb)⁸² ja avaruusryhmällä $\bar{F}43m$ (kuva 26).⁸³ Esimerkkinä mainittakoon MgCuSb ,⁸⁴ jossa kupari ja antimoni muodostavat ZnS-rakenteisen alihilan ja magnesium antimonin kanssa NaCl-rakenteisen alihilan. Myös MNiSn -tyypin yhdisteitä ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) on tutkittu jo 1990-luvulta lähtien: niille ominaista on korkeat Seebeckin kertoimet jo huoneenlämmössä, jopa $325 \mu\text{V K}^{-1}$.⁸⁵



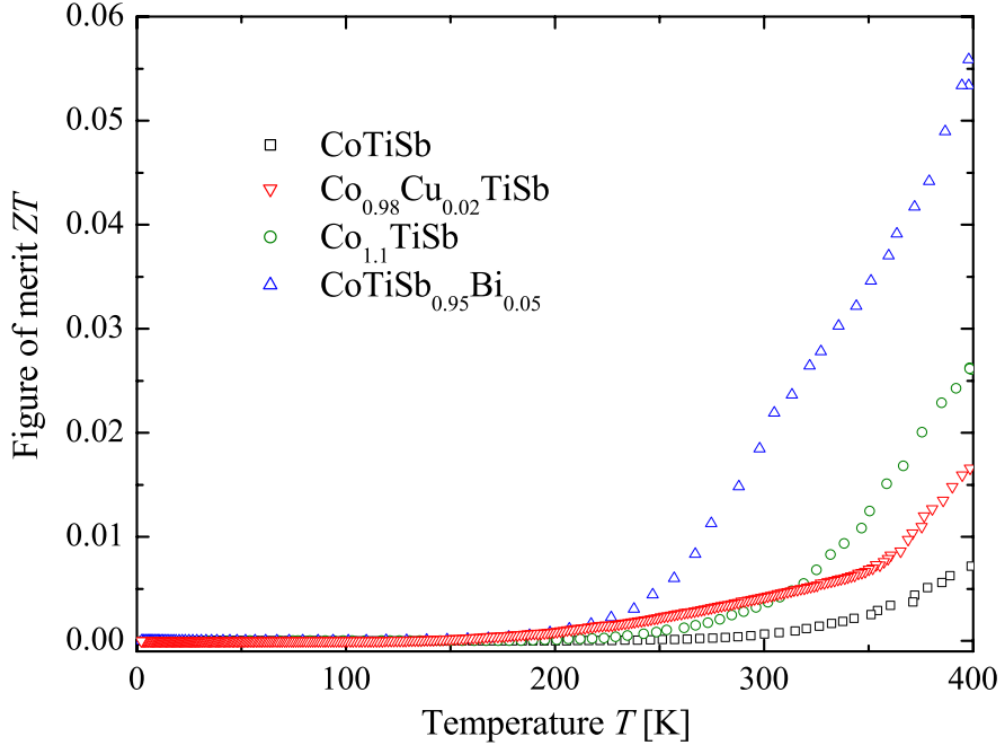
Kuva 26: Esitys Puoli-Heusler-materiaalin kiderakenteesta.⁸³ A (vaaleansininen; 0,0,0), B (tummansininen; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), C (oranssi; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), vakanssi ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$). Reproduced with permission from Bos, J.-w. G.; Downie, R. A. J. Phys. Condens. Matter **2014**, *26*, 433201. Copyright 2014 IOP Publishing.

Edellä mainittu ABC-rakenne on puolijohdemateriaali, kun valitaan sopivat alkuaineet suhteessa 1:1:1. A:n ollessa elektropositiivinen se luovuttaa valenssielektroninsa B:lle ja C:lle. B:n ollessa d-ryhmän alkuaine ja C:n ollessa p-ryhmän nämä voidaan valita niin, että B ja C saavuttavat täydet elektronikuoret (d^{10} ja s^2p^6 ,

yhteensä 18 elektronia), jolloin materiaaliin muodostuu puolijohteille ominaiset täysi valenssivyö ja tyhjä johtavuusvyö. A:n tyhjä elektronikuori stabiloi B:n ja C:n täysiä kuoria kahden orbitaalin ja kahden elektronin vuorovaikutusten kautta.⁸⁶ Muilla elektronimäärillä materiaalilla on metallisia ominaisuuksia,⁸⁷ mikä heikentää niiden termoelektrisiä ominaisuuksia.

Bos *et al.* ovat tehneet yhteenvedon erilaisista puoli-Heusler-materiaaleista ja näiden maksimihyvyyslukuista.⁸³ Riippuen materiaalista on raportoitu arvoja väliltä $ZT = 0,0075$ (400 K)⁸⁸ ja $1,5$ (700 K).⁸⁹

Barth *et al.* tutkivat kiinteitä liuoksia $\text{Co}_{1+x}\text{TiSb}$, $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$ ja $\text{CoTiSb}_{1-x}\text{Bi}_x$.⁸⁸ Stoikiometrinen CoTiSb on 18 elektronin puolijohdemateriaali noin 0,95 eV energia-aukolla. Elektronimäärän poiketessa tästä energia-aukko pienenee ja suuremmalla määrällä epästoikiometriaa se katoaa kokonaan. Stoikiometrisen materiaalin valmistusta vaikeuttaa antimonin alhainen kiehumispiste, joka aiheuttaa helposti epästoikiometrisyyttä materiaaliin. Seostamalla materiaaliin kuparia koboltin tilalle voidaan elektronisiin ominaisuuksiin vaikuttaa voimakkaasti, sillä kuparilla on kaksi valenssielektronia enemmän kuin koboltilla. Seostamalla puolestaan vismuttia antimonin tilalle voidaan vaikuttaa materiaalin lämmönjohtavuuteen, joka pienenee hieman raskaamman vismutin aiheuttaessa epäpuhtaussirontaa. Puhdalle CoTiSb mitattiin hyvyysluvaksi 0,0075 (400 K), ja seoksille $\text{Co}_{1,1}\text{TiSb}$, $\text{Co}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{TiSb}$ ja $\text{CoTiSb}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}$ arvot 0,0255, 0,016 ja 0,055 (kuva 27).



Kuva 27: Kiinteille liuksille CoTiSb , $\text{Co}_{1+x}\text{TiSb}$, $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiSb}$ ja $\text{CoTiSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ mitatut hyvyysluvut lämpötilan funktiona.⁸⁸ Reproduced with permission from Barth, J.; Balke, B.; Fecher, G. H.; Stryhanyuk, H.; Gloskovskii, A.; Naghavi, S.; Felser, C. J. Phys. D. Appl. Phys. **2009**, *42*, 185401. Copyright 2009 IOP Publishing.

Termoelektrisinä ominaisuuksina mitattiin Seebeckin kerrointa, resistiivisyyttä ja lämmönjohtavuutta. Parhaat tulokset saavutettiin seokselle $\text{CoTiSb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$ johdettua Seebeckin kertoimen kasvusta yhdessä resistiivisyyden pienenemisen kanssa. Vismuttisubstituutio ei tutkituilla konsentraatioilla vaikuttanut lämmönjohtavuuteen merkittävästi. Muilla seoksilla parantuneen ZT:n havaittiin johtuvan resis-

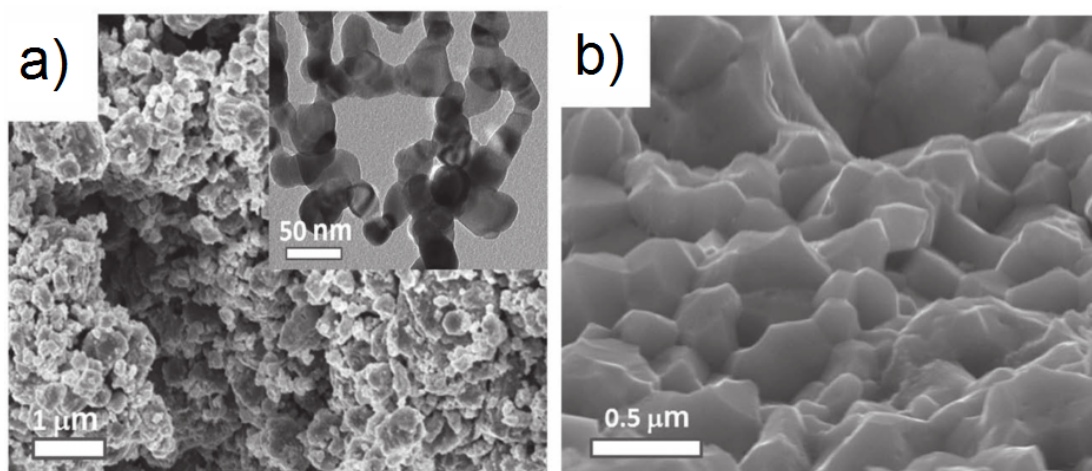
tiivisyyden tai lämmönjohtavuuden pienenemisestä, tai Seebeckin kertoimen kasvusta. Optimoinnista huolimatta materiaalien hyvyysluvut olivat alhaiset 0,0075–0,055.⁸⁸

Sakurada *et al.*⁸⁹ tutkivat (Zr,Hf)NiSn-seoksen optimointia seostamalla joukkoon titaania ja antimonia. Suurin Seebeckin kerroin, $-370 \mu\text{V K}^{-1}$ huoneenlämmössä, mitattiin seokselle $(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{NiSn}$, mutta seokselle $(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NiSn}$ mitattiin paremmat termoelektriset ominaisuudet, ja tutkimusta jatkettiin tällä koostumuksella. Seokselle $(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})\text{NiSn}$ mitattiin lämmönjohtavuudeksi $4,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ huoneenlämmössä, kun Ti-seostetuille $(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})_{1-x}\text{Ti}_x\text{NiSn}$:lle mitattiin noin $3,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Resisttiivisyyden perusteella tutkijat arvioivat $0,1\text{--}0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ tulevan elektronisesta lämmönjohtavuudesta, mikä tarkoittaa, että suurin osa lämmönjohtavuuden pienenemisestä on seurausta fononien sironnan kasvusta. Tämä johtuu oletettavasti kevyen titaanin aiheuttamista massavaihteluista hilassa.

Seosta $(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NiSn}$ pyrittiin optimoimaan seostamalla tinan tilalle hieman raskaampaa antimonia: $(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, jossa $y = 0\text{--}0,01$. Kun $y = 0,01$ resistiivisyys laski hieman alle $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$:n Sb-seostamattoman resistiivisyyden ollessa $5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. Resisttiivisyyden lämpötilariippuvuus muuttui myös puolijohteelle ominaisesta metalliseksi. Vaikka resistiivisyys pieneni huomattavasti antimonipitoisuuden kasvaessa, myös lämmönjohtavuus pieneni samanaikaisesti viitaten merkittävään pienenemiseen fononisessa lämmönjohtavuudessa.⁸⁹ Optimaalisimmaksi tutkituista seoksista osoittautui $(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NiSn}_{0,998}\text{Sb}_{0,002}$, jolle tutkijat mittasivat $ZT = 1,5$ (700 K).

Joshi *et al.* tutkivat nanokomposiittirakenteen vaikutusta $\text{Hf}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{NiSn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$ -materiaalin termoelektrisiin ominaisuuksiin.⁹⁰ Näytteet valmistettiin jauhamalla kuulamyllyssä ja kuumapuristamalla. Nanokiteisyys varmistettiin elektronimikros-

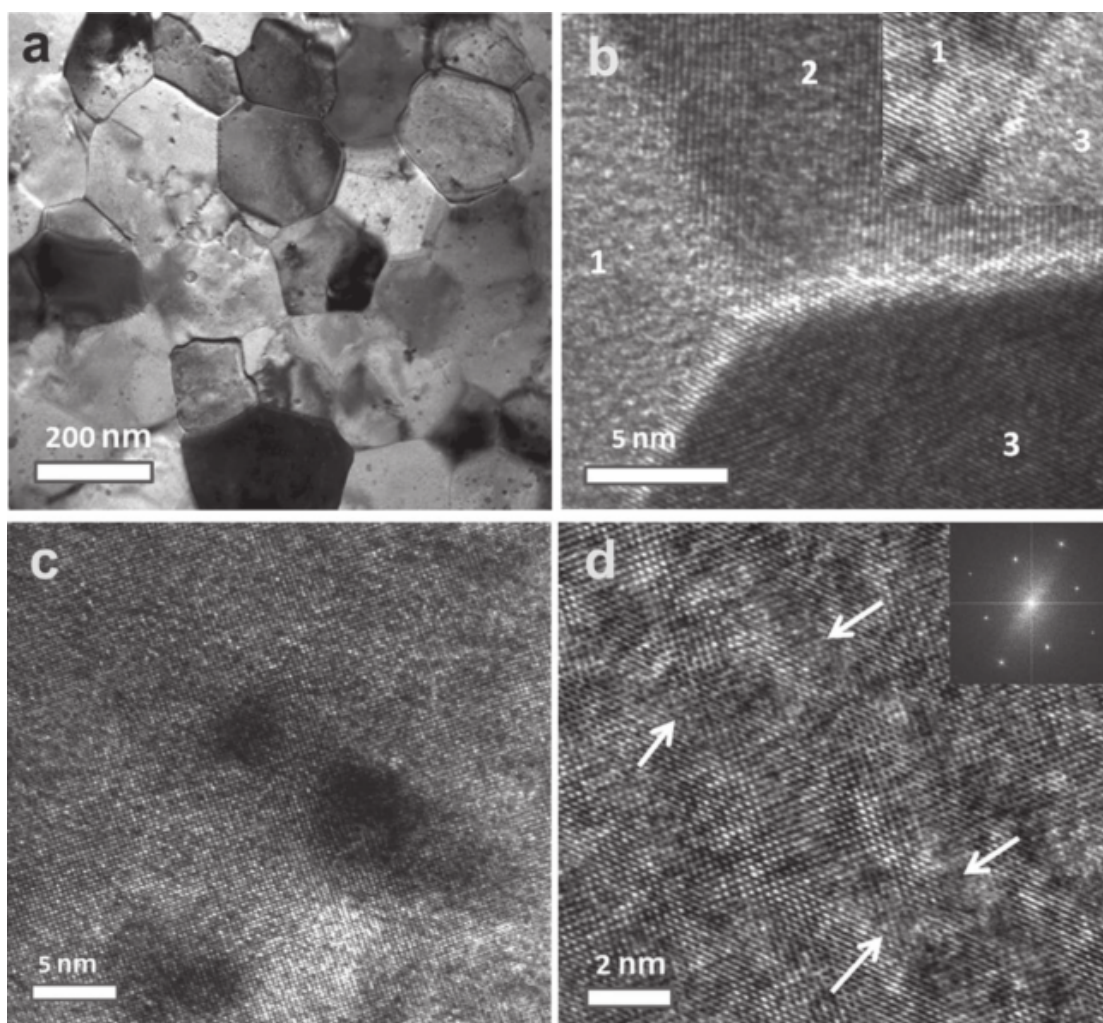
koopilla (kuva 28) ja kiteisyys sekä röntgendiffraktiolla että läpäisyelektronimikroskopiolla (kuva 28a insertti). Vertailukohtana käytettiin kaaripurkaussulatettua bulkinäytettä.



Kuva 28: SEM-kuvat a) $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ -nanopölystä ja b) tästä kuumapuristetun näytteen pinnasta. a) insertti TEM-kuva nanopölystä.⁹⁰ Reproduced with permission from Joshi, G.; Yan, X.; Wang, H.; Liu, W.; Chen, G.; Ren, Z. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 643–647. Copyright 2011 John Wiley and Sons.

Kidekooksi määritettiin 200-300 nm. Materiaalissa oli havaittavissa nanokomposiitilla tavoiteltavia erikokoisia kiteitä, nanosulkeumia ja vääristynyttä kidehilaa (kuva 29). Näillä tavoitellaan fononisirontaa, mutta ne voivat myös vaikuttaa heikentävästi sähkönjohtavuuteen: näytteille mitattiin resistiivisyydeksi noin $7,1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ (570 K), kun vastaavalle kaarisulatetulle bulkkimateriaalille mitattiin $4,0 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$. Seebeckin kertoimeksi mitattiin parhaimmillaan $-210 \mu\text{V K}^{-1}$ (970 K), kun bulkinäytteelle mitattiin noin $-165 \mu\text{V K}^{-1}$. Tämä ero johtunee nanokom-

posiitin alhaisemmasta sähkönjohtavuudesta, jonka ansiosta saavutetaan suurempi jännite-ero materiaalin yli. Lämmönjohtavuudelle mitattiin minimi 670 Kelvinissä, noin $4,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, kun bulkinäytteelle mitattiin $6,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Näytteille määritettiin myös hilalämmönjohtavuudet: $2,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (670 K) komposiitille ja $3,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (670 K) bulkinäytteelle. Tämä tulos on hyvin linjassa muiden mitausten kanssa: kokonaislämmönjohtavuuden ja sähkönjohtavuuden laskettua suhteessa huomattavasti hilalämmönjohtavuutta enemmän voidaan yhtälön 1 perusteella päätellä elektronisen lämmönjohtavuuden pienentyneen huomattavasti. Hyvyysluvaksi tutkijat laskivat komposiittinäytteille 0,9 (970 K) ja bulkinäytteelle 0,8.



Kuva 29: a) Pienen ja b-d) suuren suurennoksen TEM-kuvat $\text{Hf}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{NiSn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$ -nanojauheesta. d) insertti on elektronidiffraktiokuva nanojauheesta.⁹⁰ Reproduced with permission from Joshi, G.; Yan, X.; Wang, H.; Liu, W.; Chen, G.; Ren, Z. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 643–647. Copyright 2011 John Wiley and Sons.

Myös Bhardwaj *et al.* tutkivat nanorakenteiden vaikutusta $\text{Hf}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{NiSn}$:n ter-

moelektrisiin ominaisuuksiin.⁹¹ Nämäkin nanokomposiittinäytteet valmistettiin kuumamyllyllä, mutta kuumapuristamisen sijaan käytettiin kipinäplasmastrausta. Tälle materiaalille mitattiin sähkönjohtavuudeksi noin $7,1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ (570 K), Seebeckin kertoimeksi $-170 \mu\text{V K}^{-1}$ (570 K), lämmönjohtavuudeksi $3,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ja hyvyyslukuksi 1,1 (775 K; $ZT = 0,7$ @ 570 K). Bulkkiverrokkiin suhteutettuna ZT kasvoi noin 70 % ja Seebeckin kerroin noin 30 % sähkönjohtavuuksien laskiessa noin 17 % läpi tutkitun lämpötila-alueen. Absoluuttinen Seebeckin kerroin kasvoi hieman hidastuen 775 Kelviniin asti lämmönjohtavuuden pienentyessä ja hyvyysluvun kasvaessa lähes lineaarisesti. Näiden tutkimusten perusteella voidaan olettaa käyttölämpötilan olevan 875–975 K, jossa Joshin *et al.* $\text{Hf}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{NiSn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$ -nanokomposiitille havaittiin ZT -käyrän taittuminen.⁹⁰ Bhardwajin *et al.* materiaalille mitattiin ominaisuudet vain 775 K asti,⁹¹ eikä ZT -käyrässä havaittu taittumista tällä lämpötila-alueella.

4 Yhteenveto

Tutkielman kirjallisuuskatsauksessa käsiteltiin dimensionaalisuuden vaikutusta materiaalin termoelektrisiin ominaisuuksiin ja eri rakenteiden hyödyntämistä termoelektrisissä sovelluksissa, sekä muutamia esimerkkejä termoelektrisistä nanokomposiittimateriaaleista. Kirjallisuudessa on esitelty lukuisia mielenkiintoisia materiaaleja eri koostumuksilla ja rakenteilla, ja erilaisissa nanorakenteissa on vielä runsaasti tutkimuspotentiaalia.

Nanomittakaavan materiaalien ominaisuudet eroavat huomattavasti bulkkimateriaaleista kvantti-ilmiöiden vuoksi: 2D-rakenteilla voidaan luoda superhiloja, jotka rajapintasironnan kautta estävät fononien liikkumista materiaalin läpi. Käyttämällä myös 0D-rakenteita 2D-superhiloissa on saavutettu korkeita hyvyyslukuja kvanttipisteiden erilaisen vyörakenteen ansiosta.

Eri materiaaleilla on eri optimilämpötilat, joissa niillä saavutetaan suurin ZT. Bi_2Te_3 :n tehokas käyttöalue on huoneenlämmön lähellä, kun taas useilla oksideilla optimilämpötila on jopa $1000\text{ }^\circ\text{C}$ / K korkeammalla. Termoelektrisen laitteen hyötysuhdetta voidaan parantaa valitsemalla oikea materiaali kullekin lämpötila-alueelle, tai yhdistelemällä eri materiaaleja, jolloin voidaan pysytellä ZT-maksimissa laajemmalla lämpötila-alueella. Huomionarvoista on myös, että esimerkiksi Bi_2Te_3 hapettuu korkeammissa lämpötiloissa.

On selvää, että termoelektriset materiaalit ovat yhä tärkeämpiä tulevaisuudessa pyrittäessä suurempaan energiatehokkuuteen. Hukkalämmön ja muilla keinoilla hyödyntämättömissä olevan lämmön talteenotto sähköenergian muodossa kasvattaa esimerkiksi hybridautojen hyötysuhdetta ja rakennusten energiatehokkuutta. Tehokkaat termoelektriset laitteet ovat hyödyllisiä myös kaikissa sovelluksis-

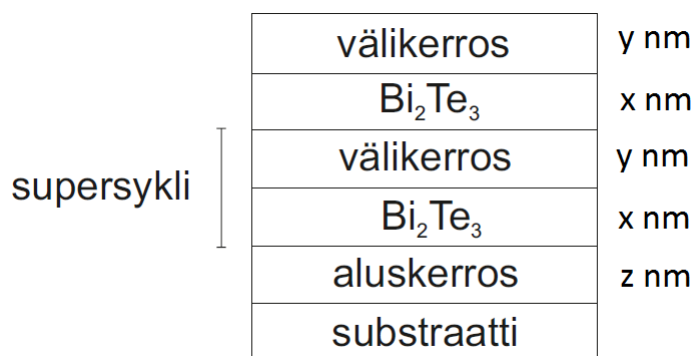
sa, joissa halutaan tuottaa tietty lämpötilaero tarkasti esimerkiksi pienessä tilassa tai hankalissa kohdissa, missä resistiivisen lämmityselementin käyttö ei ole mahdollista. Termoelektrisillä ohutkalvoilla voidaan valmistaa myös pieniä ja nopeasti reagoivia lämpömittareita, koska lämpötilan mittaamisessa anturin pienestä lämpökapasiteetista on hyötyä.

Kokeellinen osuus

5 Kokeelliset menetelmät

5.1 Bi₂Te₃-nanolaminaattien atomikerroskasvatus

Tämän työn kokeellisen osuuden tavoitteena oli tutkia Bi₂Te₃:a sisältävien laminaattirakenteiden atomikerroskasvatusta ja erilaisten rakenteiden termoelektrisiä ominaisuuksia. Tutkimuksessa kiinnitettiin huomiota myös valmistettujen materiaalien morfologiaan ja kideorientaatioihin. Bi₂Te₃-ohutkalvojen atomikerroskasvatuksesta on olemassa useita tutkimuksia.^{32,92,93} Näiden prosessien pohjalta käytettiin atomikerroskasvatusta vismuttitelluridihutkalvojen kasvattamiseen nanolaminaatteina joko alumiinioksidin tai polyimidin kanssa (kuva 30). Välikerrosmateriaalin tarkoitus oli sekä sirottaa fononeja että katkaista vismuttitelluriditeiden kasvu. Laminaatit päätettiin välikerroksella Bi₂Te₃:n suojaamiseksi happeutumiselta. Alumiinioksidiprosessi on hyvin tunnettu ja luotettava. Polyimidin atomikerroskasvatuksesta laminaattina on myös olemassa tutkimusta: Salmi *et al.* ovat tutkineet Ta₂O₅/PI-nanolaminaattien valmistusta ALD-kasvatuksella.⁹⁴



Kuva 30: Kaavio nanolaminaattirakenteesta.

Bi_2Te_3 -ohutkalvojen ALD-kasvatuksessa käytettiin lähtöaineina vismuttikloridia (BiCl_3 , Sigma-Aldrich) ja bis(trietyylisilyyli)telluridia ($(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$ syntetisoitu omassa laboratoriossa⁹²). Alumiinioksidilähtöaineina käytettiin trimetyylialumiinia (TMA, Me_3Al) ja vettä. Polyimidilähtöaineina käytettiin 1,6-diaminoheksaania (DAH, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, Sigma-Aldrich, 98 %) ja pyromelliittihappodianhydridiä (PMDA, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{O}_3)_2$, Sigma-Aldrich, 97 %).

Kasvatukset tehtiin virtaustyyppin F-120-reaktorissa (ASM Microchemistry) <10 mbar paineessa. Näytteet kasvatettiin $5 \times 5 \text{ cm}^2$ pii- ja lasisubstraateille 150 ja 160 °C lämpötiloissa. Piiltä ei poistettu natiivioksidia. Esikäsittelynä piisubstraateilta puhallettiin partikkelit typellä, ja lasisubstraatit puhdistettiin ensin ultraäänipesulla ja juuri ennen käyttöä pyyhkimällä etanolilla. Kantaja- ja huuhtelu- kaasuna käytettiin typpeä (nestetyyppisäiliöstä, 99,999 %). Lähtöaineet höyrystettiin reaktorin sisällä avoimista lasiastioista lukuunottamatta vettä ja trimetyylialumiinia, jotka höyrystettiin omista pulloistaan reaktorin ulkopuolella huoneenlämmössä. Höyrystyslämpötilat on esitetty taulukossa 4. Valmistetuista kalvoista vismuttitelluridi kasvoi kiteisenä, alumiinioksidi ja polyimidi amorfisina.

Taulukko 4: Tutkimuksessa käytettyjen lähtöaineiden höyrystämislämpötilat.

Lähtöaine	Höyrystämislämpötila (°C)	Kirjallisuusviite
BiCl ₃	140	32
(Et ₃ Si) ₂ Te	40	32
DAH	40	94
PMDA	150	94
TMA	huoneenlämpö	
H ₂ O	huoneenlämpö	

5.2 Ohutkalvojen karakterisointimenetelmät

5.2.1 Energiadiispersiivinen röntgenspektroskopia (EDX)

Energiadiispersiivistä röntgenspektroskopiaa käytettiin Bi₂Te₃-kalvojen koostumuksen määrittämiseen (INCA Energy 350 Hitachi S-4800 -elektronimikroskoopin yhteydessä). Kiihdytysjännitteenä käytettiin 20 kV, virtana 20 μ A, työskentelyetäisyytenä 15 mm ja detektorin kulmana 30 astetta. Materiaalin koostumus laskettiin EDX:llä määritetyistä k-arvoista GMRfilm-ohjelmalla. Kalvojen paksuuksien laskemiseksi tiheyksiksi oletettiin Bi₂Te₃:lle 7,7 g cm⁻³ ja Al₂O₃:lle 4,0 g cm⁻³. EDX-analyysin heikkous on hapen ja sitä kevyempien alkuaineiden määrittämisen epävarmuus, mikä vaikeutti Al₂O₃-kerrosten paksuuden määrittämistä. Polyimidi- ja Al₂O₃-kerrosten oletettiin kasvavan UV-VIS-spektrofotometrillä määritetyn

kasvunopeuden mukaisesti. Paksuudet ja atomiosuudet laskettiin vismutin M-, telluurin L-, alumiinin K- ja hapen K-viivoista.

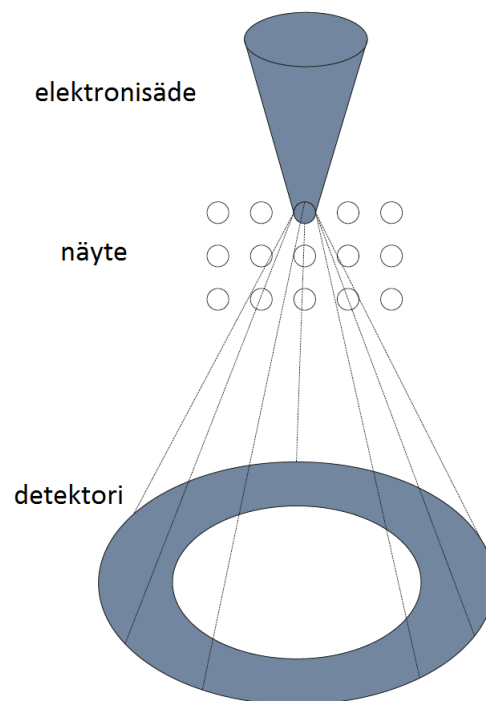
5.2.2 Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM)

Kalvojen morfologian tutkimiseen käytettiin pyyhkäisyelektronimikroskooppia (Hitachi S-4800). Kiihdytysjännitteenä käytettiin 3 – 10 kV, virtana 10 μ A ja työskentelyetäisyytenä noin 5 – 8 mm. SEM on hyödyllinen työkalu kalvojen karakterisointiin: Bi_2Te_3 muodostaa jo pienillä syklimäärillä (250-500)³² suuria SEM:llä havaittavia levymäisiä rakeita.³² SEM:llä voidaan helposti analysoida pinnan morfologiaa ja kalvon yhdenmukaisuutta. Kaikki SEM-analyysit tehtiin piisubstraatille valmistetuista näytteistä.

5.2.3 Läpivalaisuelektronimikroskopia (TEM)

Tietyille näytteille teetettiin TEM-analyysit Fraunhofer-instituutissa (Freiburg, Saksa; $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteet) tai Wienin teknillisessä yliopistossa ($\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteet) komposiittien hienorakenteiden tarkastelemiseksi. Läpivalaisuelektronimikroskopia perustuu näytteen läpäisevien elektronien havaitsemiseen. Näin saadut signaalit muunnetaan kuvaksi, joka esittää esimerkiksi materiaalivaihtelut selkeästi suurella tarkkuudella. Analyysissä käytettiin pyyhkäisyläpivalaisuelektronimikroskooppia ja rengasmaista korkean kulman pimeän kentän detektoria (engl. high angle annular dark-field scanning transmission electron microscope, HAADF-STEM, kuva 31), jonka etuna on suurempi herkkyys⁹⁵ ja sitä kautta korkeampi resoluutio.

HAADF-STEM on erityisen hyödyllinen $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - ja $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -komposiittien analysoinnissa johtuen sen herkkyydestä materiaalieroille: Bi ja Te ovat raskaita alkuaineita, kun taas välikerrokset koostuvat kevyistä alkuaineista. Näytteiden koostuessa hyvin ohuista kerroksista on erilaisten nanodispersioiden syntyminen laminaattien sijaan mahdollista. TEM:lla pystytään havainnoimaan tarkasti eri materiaalien esiintymät kalvossa.



Kuva 31: Kaavio HAADF-STEM-laitteistosta.⁹⁵

5.2.4 Röntgendiffraktio (XRD)

Röntgendiffraktiota (PANalytical X'Pert Pro MPD) käytettiin näytteiden kiteisyyden varmentamiseksi pääosin $\theta - 2\theta$ -geometriallla. Tietyille näytteille tehtiin myös ω -mittauksia (engl. ns. rocking curve) $\theta - 2\theta$ -mittausten tueksi. Bi_2Te_3 kiteytyy heksagonaaliseen kideryhmään (avaruusryhmä $R\bar{3}m$). Alkeiskoppiparametrit on esitetty taulukossa 5.

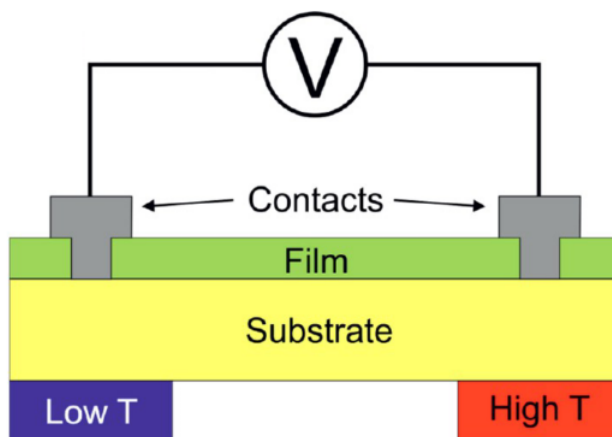
Taulukko 5: Vismuttitelluridin alkeiskoppiparametrit.⁵⁶

a (Å)	4,3852
b (Å)	4,3852
c (Å)	30,4830
α (°)	90,0
β (°)	90,0
γ (°)	120,0

5.2.5 Seebeck-mittaukset

Näytteille määritettiin Seebeckin kertoimet kotitekoisella laitteistolla mittaamalla jännite kalvon reunasta reunaan kuvan 32 osoittamalla tavalla. Mitatut jännitteet piirrettiin kuvaajaksi lämpötilaeron funktiona ja suoran sovitukselta määritettiin Seebeckin kerroin. Lämpötilaero oli 3 – 35 °C. Seebeck-mittauksella voidaan myös määrittää varauksenkuljettajatyypin, joka ilmenee Seebeckin kertoimen etumerkistä. n-tyypin puolijohteilla kerroin on negatiivinen johtuen varauksenkuljettajien

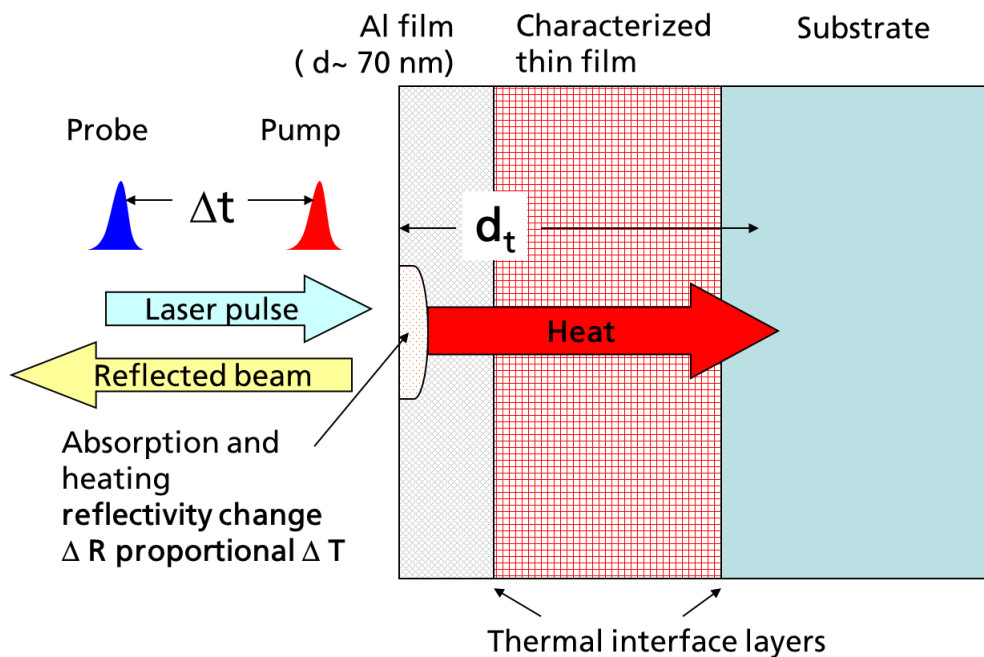
(elektronien) kulkeutumisesta näytteen kylmään päähän.



Kuva 32: Kaavio laitteistosta Seebeckin kertoimen määrittämiseksi.³² Reproduced with permission from Sarnet, T.; Hatanpää, T.; Vehkamäki, M.; Flyktman, T.; Ahopelto, J.; Mizohata, K.; Ritala, M.; Leskelä, M. J. Mater. Chem. C **2015**, *3*, 4820–4828. Copyright 2015 Royal Society of Chemistry.

5.2.6 Lämmönjohtavuusmittaukset

Lämmönjohtavuusmittaukset teetettiin Fraunhofer-instituutissa. Lämmönjohtavuudet mitattiin aikaerotteisella lämpöheijastusmenetelmällä (engl. time domain thermal reflectance, TDTR, kuva 33), missä näytettä lämmitetään lyhyellä laserpulsilla. Lämpö johtuu kalvon läpi kalvo-substraatti-rajapintaan, josta se heijastuu takaisin kalvon pintaan, jolloin pinnan heijastavuus muuttuu, mikä havaitaan analyysisäteellä (engl. probe beam). Lämmönjohtavuus määritetään pulssin ja analyysisäteiden havaitseman signaalin välisen ajan perusteella.



Kuva 33: Kaavio aikaerotteisesta lämmönjohtavuusmittauksesta. Kuvan alkuperä Toyota Motor Europe.

5.2.7 Hall-mittaukset

Tietuille näytteille teetettiin Hall-mittaukset Helsingin yliopiston kiihdytinlaboratoriossa. Hall-ilmiö johtuu materiaalin varauksenkuljettajien kokemasta voimasta ulkoisessa magneettikentässä: magneettikentän ollessa kohtisuoraan varauksenkuljettajien liikerataan se kaartuu, mikä aiheuttaa jännitteen materiaalin yli. Ilmiön avulla voidaan esimerkiksi mitata magneettikenttiä tai materiaalien varauksenkuljettajatiheyksiä. Hall-mittausta käytettiin tässä työssä näytteiden varauksenkuljettajatiheyksien, -liikkuvuuksien ja sähkönjohtavuuksien selvittämiseen.

6 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -nanolaminaatit

Tutkimuksen alkuvaiheessa välikerrosmateriaaliksi valittiin Al_2O_3 sen edullisuuden ja prosessin luotettavuuden vuoksi. Bi_2Te_3 -kerrosten väliin kasvatetuilla Al_2O_3 -kerroksilla pyrittiin vaikuttamaan materiaalin lämmönjohtavuuteen, ja laminaatin ja substraatin väliin kasvatetulla Al_2O_3 -aluskerroksella materiaalin morfologiaan. Taulukossa 6 on esitetty valmistetut $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteet ja kerrosten nimelliset paksuudet. Laminaattien kerrospaksuudet ja supersyklien lukumäärät valittiin siten, että laminaatin nimellinen kokonaispaksuus on noin 100 nm. Kasvunopeuksiksi oletettiin EDX- ja UV-Vis-analyysien perusteella 1,3 Å/sykli vismuttitelluridille ja 0,9 Å/sykli alumiinioksidille.

Taulukko 6: Tutkielmassa tarkasteltavat $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteet.

Näyte	Supersyklit	Bi_2Te_3 (nm)	Al_2O_3 (nm)	
			Välissä	Alla
AO1	-	130	-	6
AO2	5	14	6	6
AO3	10	7	3	6
AO4	20	3,5	1,5	6
AO5	5	18	2	6
AO6	-	14+14	6	-

6.1 Kalvojen koostumus

Näytteiden koostumus analysoitiin EDX:lla (taulukko 7). Laminaatit mallinnettiin selkeyden vuoksi kahtena kerroksena siten, että Bi_2Te_3 ja Al_2O_3 muodostavat omat kerroksensa. Vismutin ja telluurin atomisuhteet vastasivat odotettua stoikiometri-
aa (40 at-% ja 60 at-%). Alumiinioksidin stoikiometria poikkesi stoikiometrisestä oletettavasti hapen määrityksen epäluotettavuuden ja Al_2O_3 -kerrosten pienen pak-
suuden vuoksi. Piisubstraatin natiivioksidia ei huomioitu EDX-analyysissä, mikä
sekin aiheuttanee pientä virhettä hapen määrityksessä. Atomiosuuksien määrit-
täminen EDX:llä ei ole erityisen tarkkaa: tulosten perusteella kalvot olisivat sekä
p- että n-tyyppiä, mutta Seebeck-mittaukset varmistivat kalvojen olevan n-tyyppiä
(kappale 6.4).

Taulukko 7: $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteistä mitatut atomiosuudet. Näytteet mallinnet-
tiin kahtena kerroksena. NA: arvoa ei pystytty määrittämään. Paksuudet ovat
nimellisiä.

Näyte	Supersyklit	Bi_2Te_3 (nm)	Al_2O_3 (nm)		Atomiosuus (at-%)			
			Välissä	Alla	Bi	Te	Al	O
AO1	-	130	-	6	39,2	60,8	33,5	66,5
AO2	5	14	6	6	40,4	59,6	28,2	71,8
AO3	10	7	3	6	41,1	58,9	27,9	72,1
AO4	20	3,5	1,5	6	41,5	58,5	29,0	71,0
AO5	5	18	2	6	39,3	60,7	30,6	69,4
AO6	-	14+14	6	-	42,4	57,6	NA	NA

Koska Bi_2Te_3 -prosessin kasvunopeus on lämpötilaherkkä,³² tutkittiin lämpötilan vaikutusta kasvatukseen. EDX-analyysin perusteella muutokset atomiosuuksissa jäivät mittausepätaarkkuuksien sisään (taulukko 8), mutta matalammassa kasvatustemperatuurissa kalvo kasvoi paksummaksi (taulukko 9). Molempien laminaattien mitatut paksuudet olivat huomattavasti alle nimelliskokonaispaksuuksien (Bi_2Te_3 70 nm, Al_2O_3 36 nm), mikä todennäköisesti johtuu ydintymisviiveestä ja poikkeavasta kasvunopeudesta.

Taulukko 8: 160 °C ja 150 °C lämpötiloissa kasvatetuista $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteistä mitatut atomiosuudet kerroksittain. Näytteet mallinnettiin kahtena kerroksena. Paksuudet ovat nimellisiä.

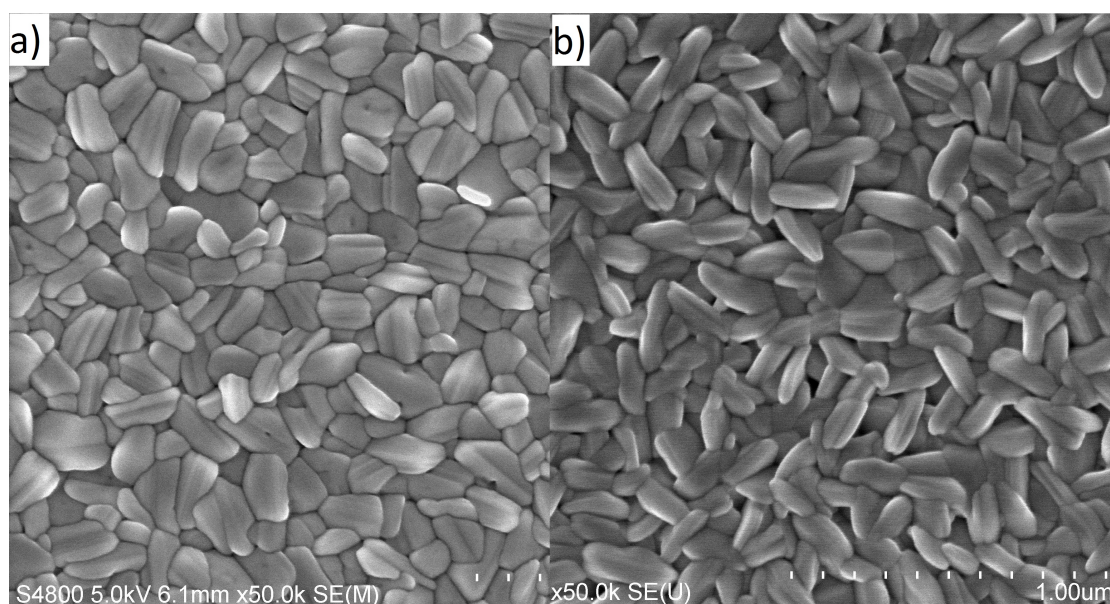
Supersykli	Bi_2Te_3 (nm)	Al_2O_3 (nm)		Kasvatus- lämpötila (°C)	Atomiosuus (at-%)			
		Välissä	Alla		Bi	Te	Al	O
5	14	6	6	160	40,2	59,8	28,9	71,1
5	14	6	6	150	40,4	59,6	28,2	71,8

Taulukko 9: $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteille mitatut paksuudet kerroksittain 160 °C ja 150 °C lämpötiloissa kasvatetuille. Näytteet mallinnettiin kahtena kerroksena.

Supersykli	Bi_2Te_3 (nm)	Al_2O_3 (nm)		Kasvatus- lämpötila (°C)	Mitattu paksuus (nm)	
		Välissä	Alla		Bi_2Te_3	Al_2O_3
5	14	6	6	160	50,9	20,6
5	14	6	6	150	62,5	30,0

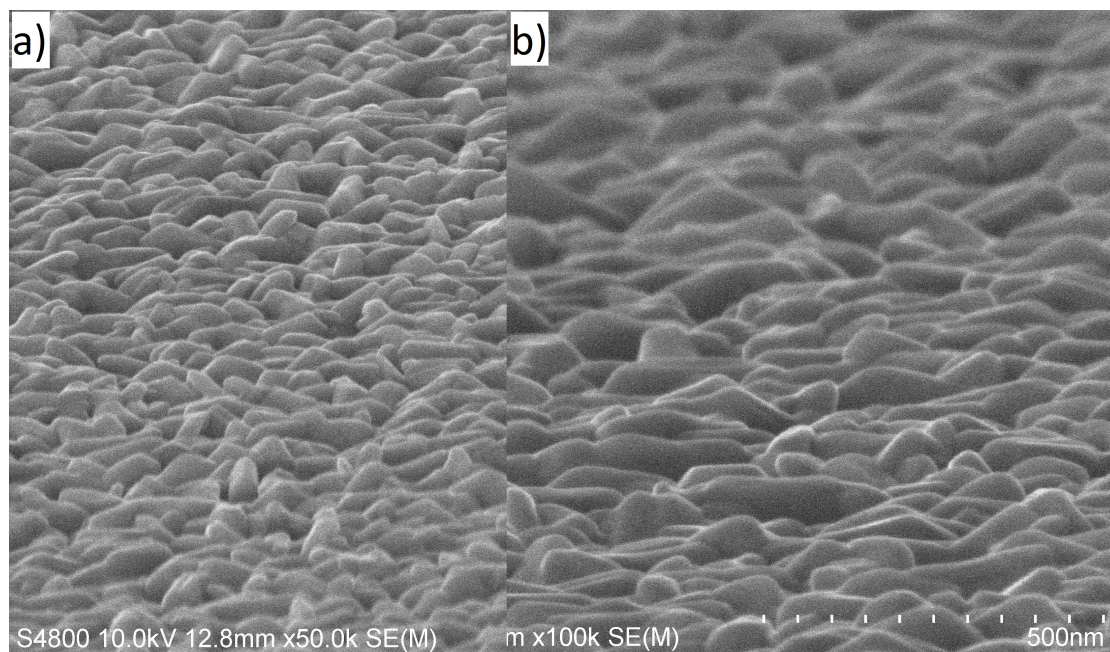
6.2 Kalvojen morfologia

SEM-kuvista voidaan havaita vismuttitelluridin taipumus kasvaa levymäisinä kiteinä, jotka orientoituvat satunnaisesti nousten hieman pinnasta ylöspäin. Kuvassa 34a on 130 nm nimellispaksuinen Bi_2Te_3 -kalvo natiivi- SiO_2 -kerroksen päälle kasvatettuna ja kuvassa 34b on 130 nm Bi_2Te_3 -kalvo 6 nm Al_2O_3 -aluskerroksella. Bi_2Te_3 -kalvo ilman aluskerrosta on silmämääräisesti tasaisempi kuin 6 nm Al_2O_3 -aluskerrokselle kasvatettu kalvo. Kalvon morfologia on myös erilaista: ilman aluskerrosta kiteet ovat leveämpiä ja näyttävät kasvaneen tiiviimmin yhteen. Kiteiden pintamuodot viittaavat tyypillisten levymäisten kiteiden yhteensulautumiseen.



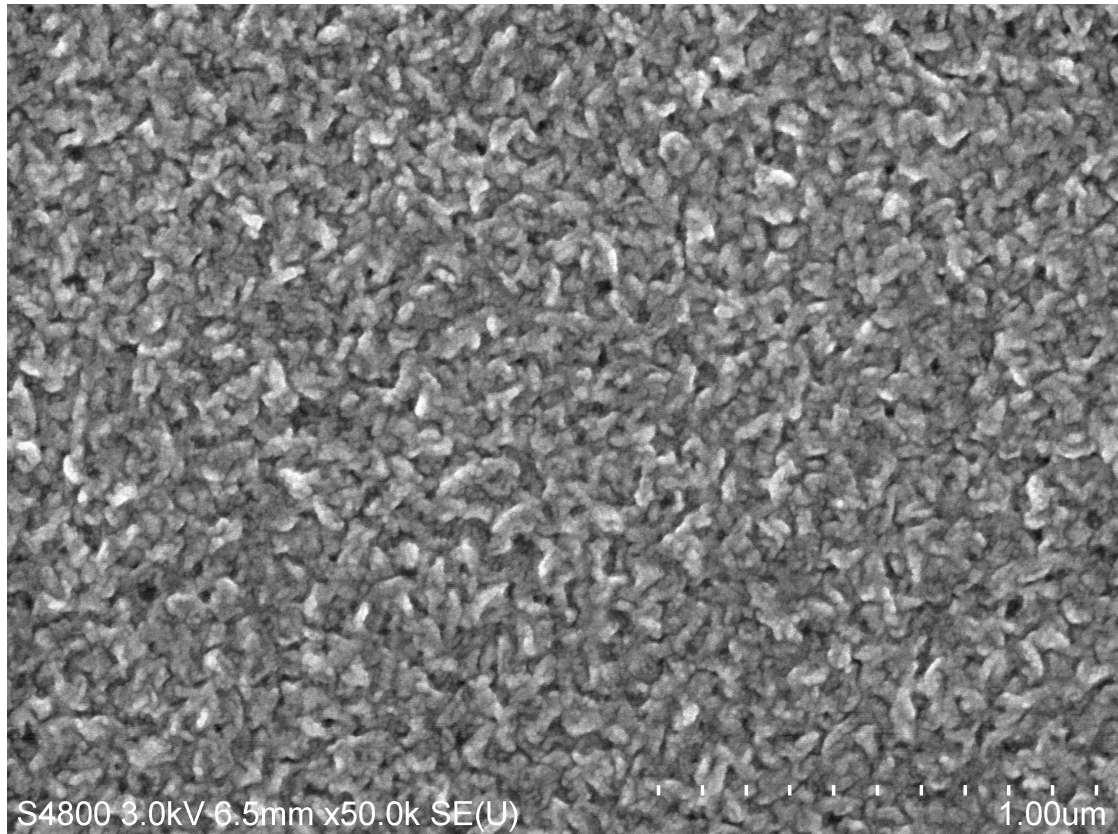
Kuva 34: SEM-kuvat a) 130 nm Bi_2Te_3 -kalvosta ilman aluskerrosta ja b) 6 nm Al_2O_3 -kalvon päälle kasvatettuna.

Kuvassa 35 näytettä AO1, missä 130 nm Bi_2Te_3 -kalvo on kasvatettu 6 nm Al_2O_3 -aluskerrokselle on kallistettu kiteiden muodon tarkastelemiseksi.



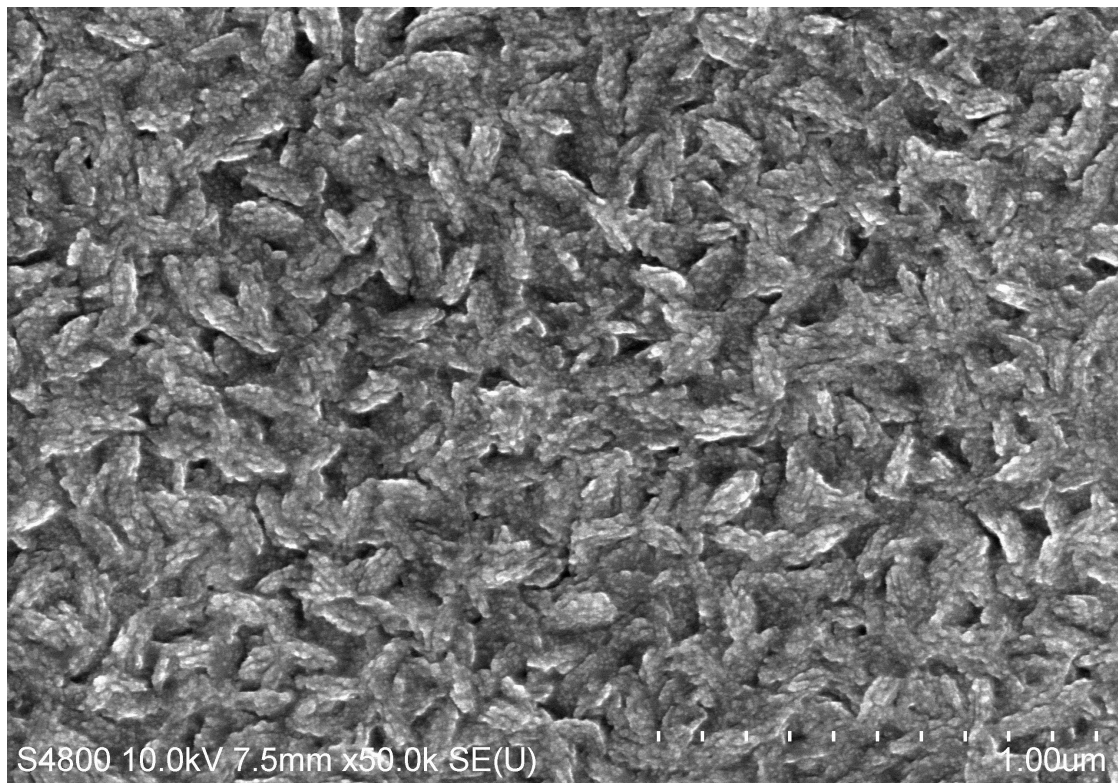
Kuva 35: SEM-kuva näytteestä AO1 kallistettuna a) 60 asteen kulmaan (50 000-kertainen suurennos) ja b) 80 asteen kulmaan (100 000-kertainen suurennos) vaakatasosta.

SEM-kuvien perusteella viiden supersyklin laminaatti (kuva 36) koostuu huomattavasti pienemmistä rakeista kuin pelkkä Bi_2Te_3 -kalvo. Kalvon pinnassa voidaan havaita muutamia pieniä reikiä.

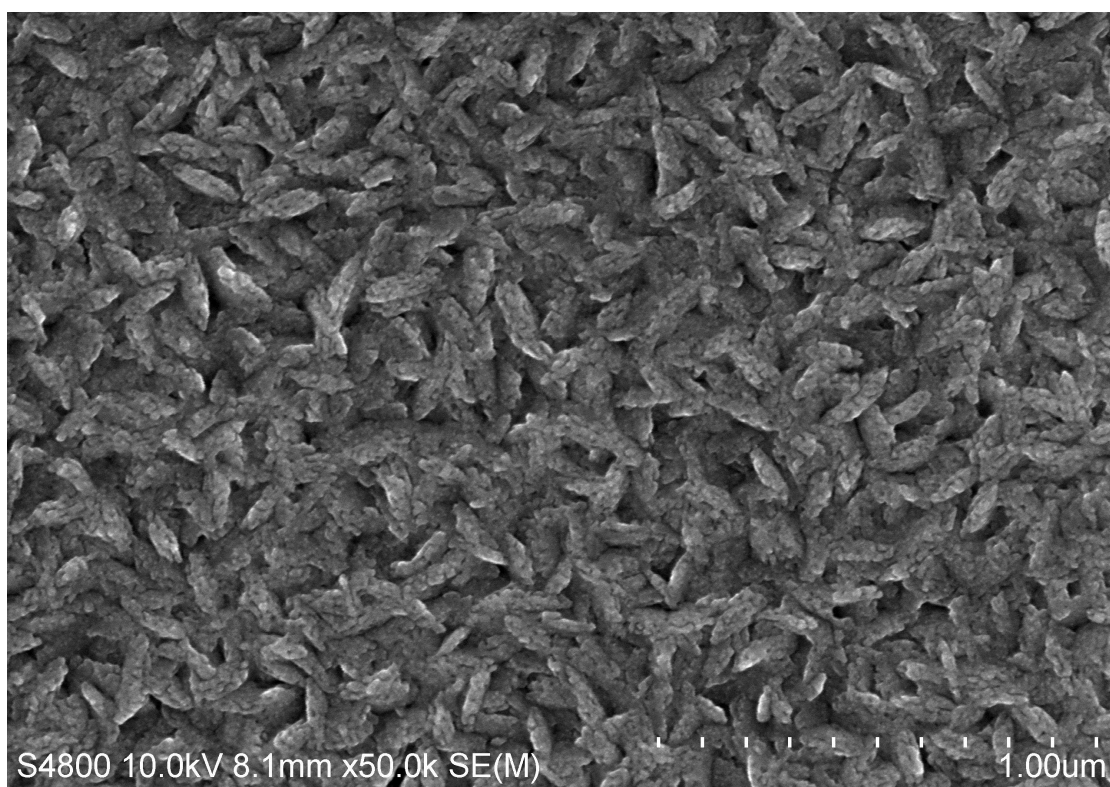


Kuva 36: SEM-kuva viiden supersyklin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -laminaatista (näyte AO2).

10 ja 20 supersyklin laminaattien (kuvat 37 ja 38) morfologiat muistuttavat SEM-kuvissa pelkkää Bi_2Te_3 -kalvoa. Kiteissä esiintyy pieniä pintakuvioita isompien rakeiden pinnalla oletettavasti materiaalin saarekkeisen kasvun vuoksi.

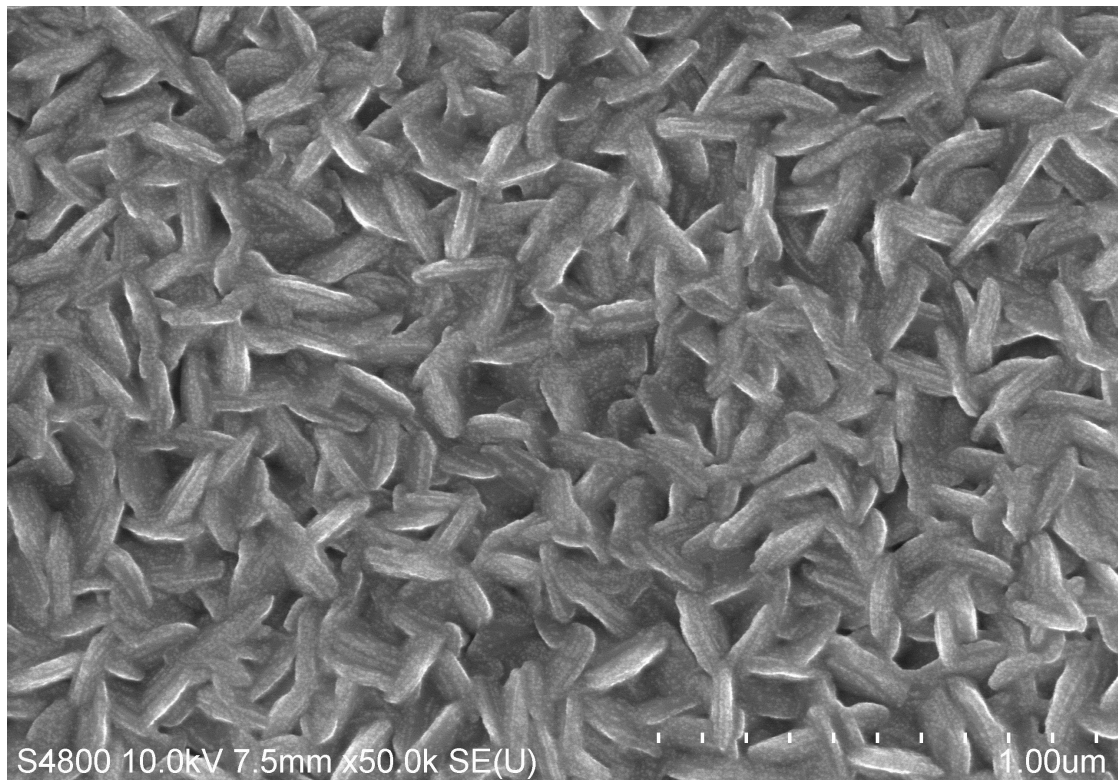


Kuva 37: SEM-kuva 10 supersyklin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -laminaatista (näyte AO3).



Kuva 38: SEM-kuva 20 supersyklin Bi₂Te₃/Al₂O₃-laminaatista (näyte AO4).

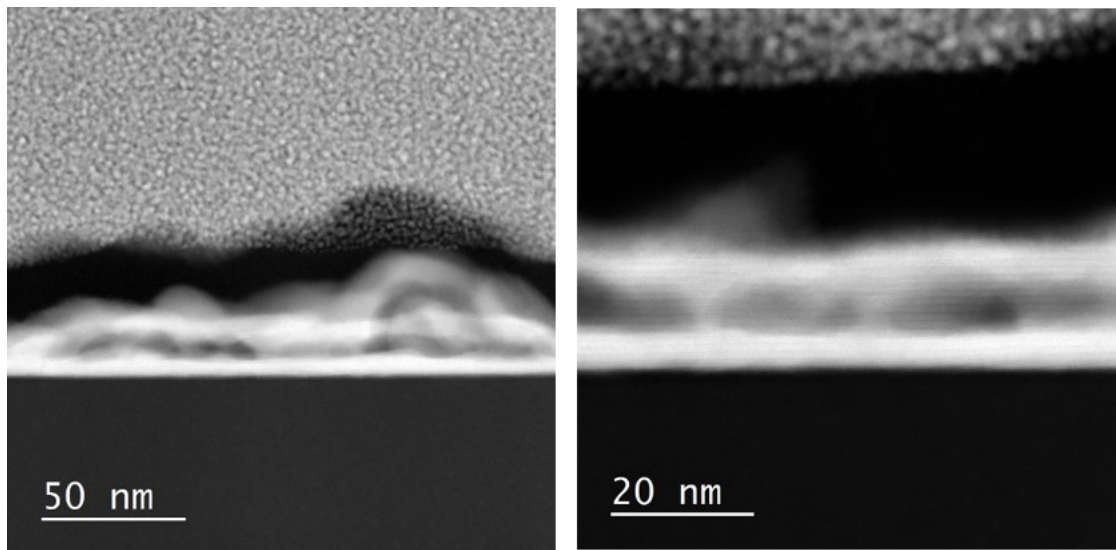
Kasvatettaessa vismuttiteelluridin määrää suhteessa alumiinioksidiin (näyte AO5) havaitaan kalvon muistuttavan yhä enemmän pelkkää Bi_2Te_3 -kalvoa (kuva 39): kiteet ovat kapeita ja pitkiä, mutta yhteenkasvaneempia kuin pelkässä Bi_2Te_3 -kalvossa. Kiteiden pinnassa nähdään pistemäistä kuviota, joka voi aiheutua Bi_2Te_3 -kerrosten saarekkeisesta kasvusta alumiinioksidivälikerrosten pinnalle.



Kuva 39: SEM-kuva 5 supersyklin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -laminaatista, missä on 18 nm Bi_2Te_3 -kerros- ja 2 nm Al_2O_3 -välikerrospaksuudet (näyte AO5).

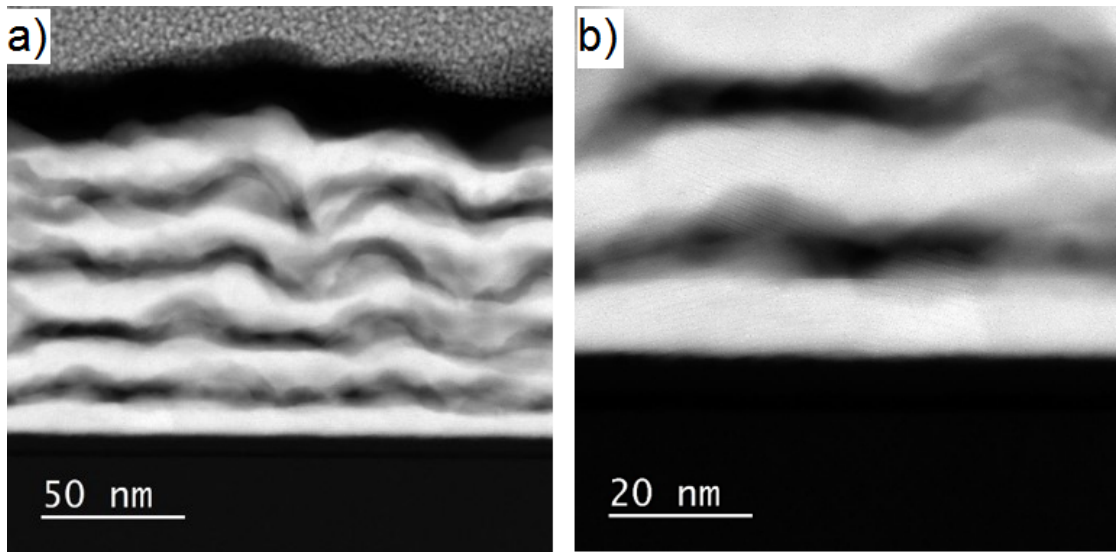
TEM-analyysi osoitti näytteiden kasvaneen joko kerrosmaisesti tai dispersiomai-

sesti riippuen kerrospaksuuksista. Jos Al_2O_3 -välikerroksen nimellispaksuus oli 6 nm tai enemmän, kalvosta tuli kerroksittainen laminaatti. Välikerroksen ollessa tätä ohuempi kalvosta tuli nanodispersiomainen. Näytteet AO2 ja AO6 olivat selkeästi kasvaneet laminaatteina, kun näytteet AO3 ja AO4 olivat nanodispersio-maisia rakenteita. Kuvassa 40 havaitaan näytteessä AO6 kahden elektroneja voimakkaasti sirottavan vaalean Bi_2Te_3 -kerroksen välissä heikosti sirottava tumma Al_2O_3 -kerros. Suuremman suurennoksen kuvasta voidaan myös nähdä hienompi vismuttitelluridin kiderakenteesta aiheutuva substraatin suuntaisesti orientoitunut kerrosrakenne (engl. quintuple layer; QL). TEM-kuvan perusteella laminaatin paksuus, noin 19 nm, on huomattavasti pienempi kuin nimellinen 34 nm.



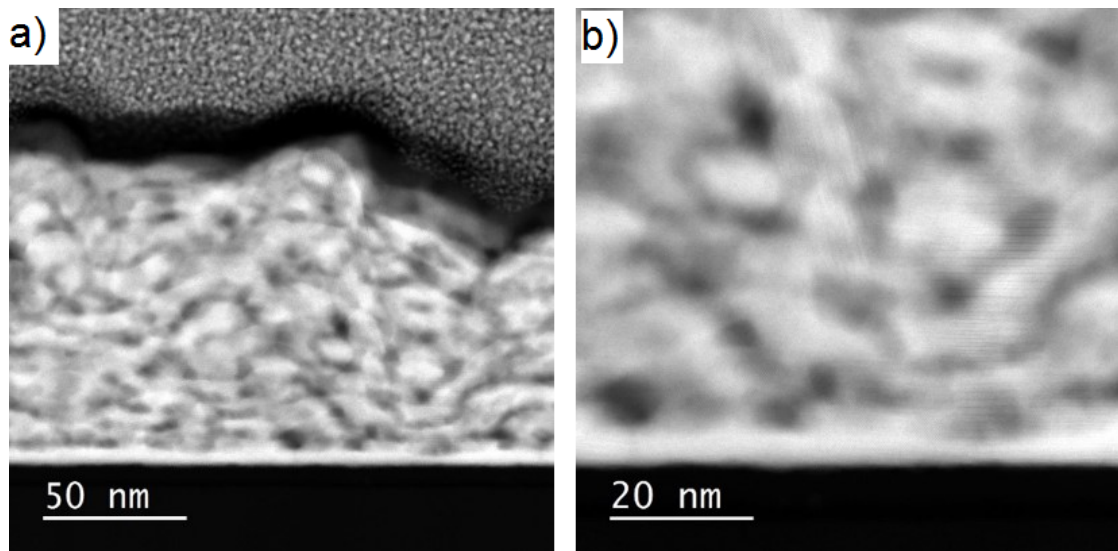
Kuva 40: TEM-kuva kahdesta 14 nm Bi_2Te_3 -kerroksesta, joiden välissä on 6 nm paksuinen Al_2O_3 -kerros (näyte AO6). Kuvan alkuperä Toyota Motor Europe.

Viiden supersyklin rakenteessa huomataan ensimmäisen Bi_2Te_3 -kerroksen kasvaneen melko tasaisena Al_2O_3 -aluskerroksen päälle (kuva 41), mutta seuraavat kerrokset alkavat aaltoilla voimakkaasti. Kerrokset ovat aaltoilusta huolimatta selkeästi jatkuvia. Suuremman suurennoksen kuvassa (kuva 41b) on näkyvissä satunnaisempaa orientaatiota jo ensimmäisestä Bi_2Te_3 -kerroksesta lähtien.



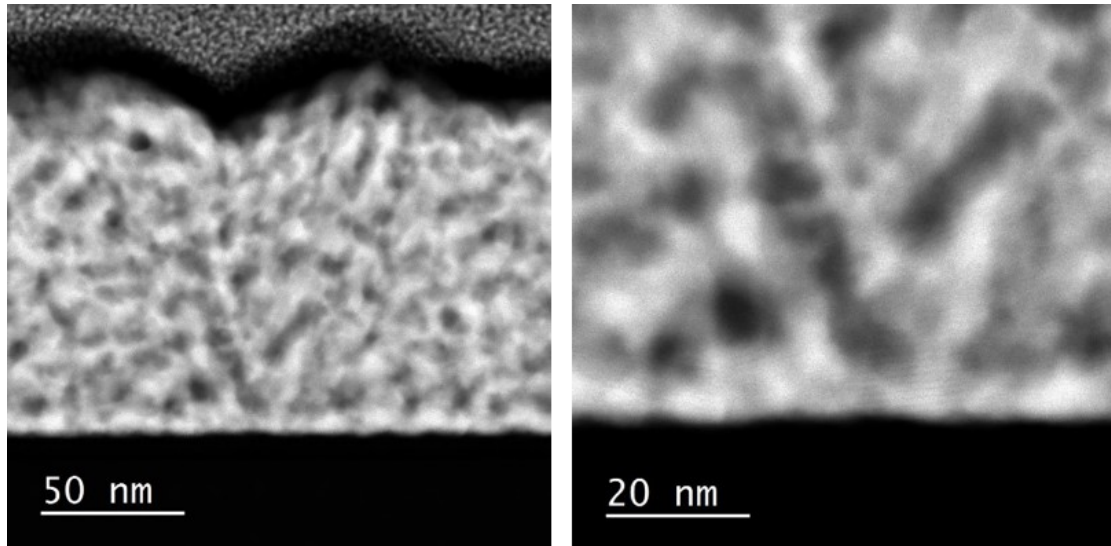
Kuva 41: TEM-kuva viiden supersyklin laminaatista nimellisillä 6 nm aluskerros-, 14 nm kerros- ja 6 nm välikerrospaksuuksilla (näyte AO2). Kuvan alkuperä Toyota Motor Europe.

Kymmenen supersyklin näytteessä havaitaan selkeän laminaattirakenteen puuttuminen, ja näyte onkin rakenteeltaan dispersiomainen (kuva 42). Suuremman suurennoksen kuvassa (kuva 42b) on näkyvissä alue, jossa havaittavissa olevat Bi_2Te_3 -kidepinnat ovat orientoituneet substraatin suuntaisesti, mutta myös alue, jossa kidepinnat ovat orientoituneet lähes kohtisuoraan substraattiin nähden.



Kuva 42: TEM-kuva kymmenen supersyklin laminaatista nimellisillä 6 nm aluskerros-, 7 nm kerros- ja 3 nm välikerrospaksuuksilla (näyte AO3). Kuvan alkuperä Toyota Motor Europe.

Kahdenkymmenen supersyklin näytteessä havaitaan hienompi dispersiorakenne ohuempien kerrosten vuoksi (kuva 43). Suuremman suurennoksen kuvassa (kuva 43b) nähdään jo substraatin lähellä erisuuntaisesti orientoituneita alueita.



Kuva 43: TEM-kuva kahdenkymmenen supersyklin laminaatista nimellisillä 6 nm aluskerros-, 3,5 nm kerros- ja 1,5 nm välikerrospaksuuksilla (näyte AO4). Kuvan alkuperä Toyota Motor Europe.

6.3 Kalvojen kiderakenne

Kalvoista mitattujen röntgendiffraktogrammien heijastusten intensiteettien suhteet poikkesivat huomattavasti referenssitietokannan arvoista. Varsinkin ohuemmillä kalvoilla oli havaittavissa c-tason orientaatiota substraatin suuntaisesti: $(00l)$ -piikkien, eli (003) ja tämän monikertojen, intensiteetit olivat voimakkaita suhteessa

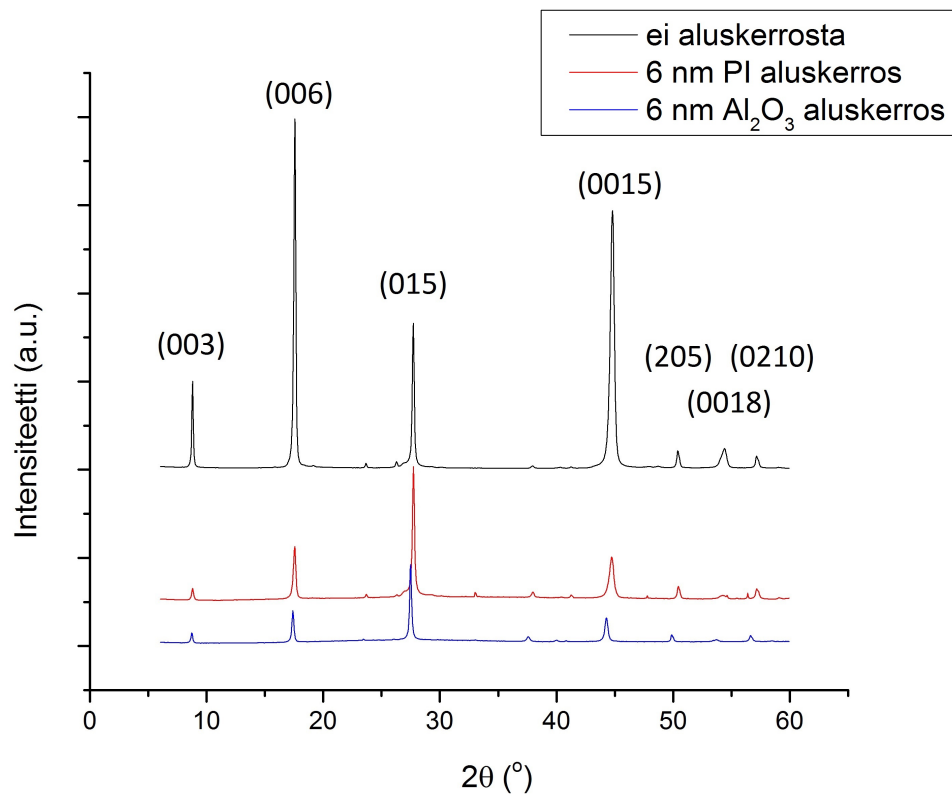
muihin kidetasoihin. Diffraktogrammeista havaittiin myös bulkki-Bi₂Te₃:n intensiivisimmän (015)-piikin alhainen intensiteetti tai puuttuminen kokonaan. (015)-heijastuksen suhteellista intensiteettiä voidaankin käyttää kalvojen orientoitumisen mittana: mitä pienempi (015)-heijastus oli, sitä täydellisemmin kalvot olivat orientoituneet (00*l*)-tason suuntaisesti substraatin tasossa. Taulukossa 10 on esitetty näytteissä havaitut kidepinnat. Kaikki myöhemmin esitetyt diffraktogrammit on mitattu θ - 2θ -geometrialla, ellei toisin ole sanottu.

Taulukko 10: Röntgendiffraktiolla havaitut kidepinnat ja näiden asteluvut ja suhteelliset intensiteetit referenssitietokannassa.⁵⁶

h	k	l	Asteluku (°)	Suhteellinen intensiteetti (%)
0	0	3	8,696	4,0
0	0	6	17,450	8,0
0	1	5	27,664	100,0
1	0	10	37,834	25,0
0	0	15	44,577	6,0
2	0	5	50,315	8,0
0	0	18	54,129	1,0
0	2	10	57,129	6,0
1	1	15	62,255	8,0

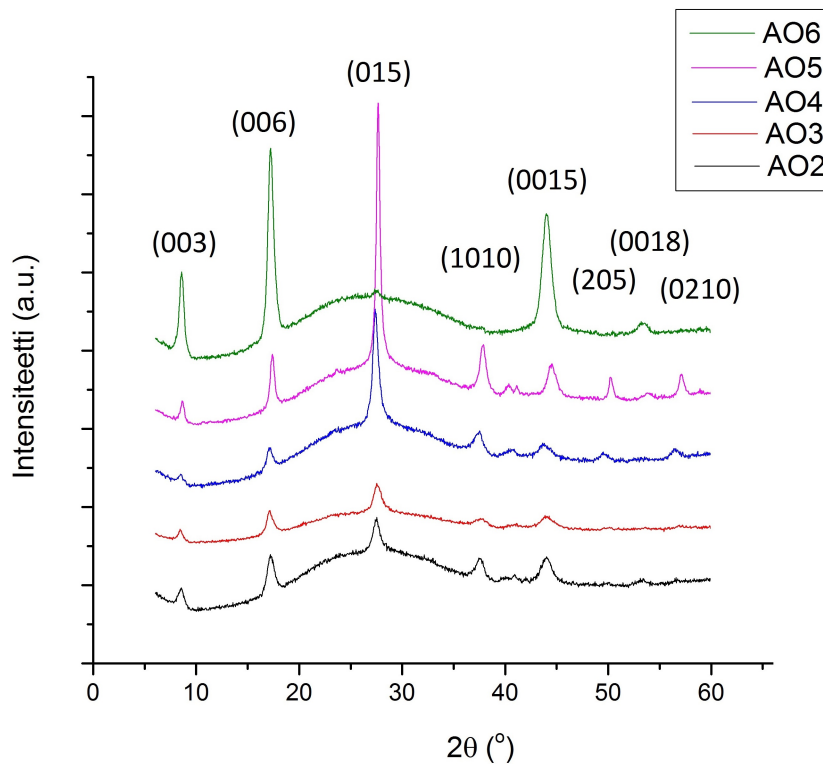
Kuvassa 44 on verrattu 130 nm kalvoista mitattuja diffraktogrammeja. Heijas-

tusten intensiteettisuhteissa huomataan poikkeamaa taulukossa 10 esitetyistä kirjallisuusarvoista. Heijastukset ovat $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteessä hieman pienemmillä kulmilla. Suurin ero havaitaan (006)- ja (015)-heijastusten intensiteettisuhteissa pelkän Bi_2Te_3 -kalvon ja aluskerroksen päälle kasvatetun välillä. Sekä $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -että $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteessä (015)-heijastus on huomattavasti suurempi kuin (006)-heijastus, kun pelkässä Bi_2Te_3 -kalvossa (006)-heijastus on näistä huomattavasti suurempi.



Kuva 44: Röntgendiffraktogrammit 130 nm Bi_2Te_3 -kalvoista 6 nm Al_2O_3 - tai polyimidikerroksen päällä verrattuna pelkkään 130 nm Bi_2Te_3 -kalvoon.

Kuvassa 45 on verrattu $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -komposiittejä. Viiden supersyklin laminaatissa (AO2) korostuu näytteen pieni paksuus: lasisubstraatista aiheutuu leveä heijastus kulmilla $20 - 35^\circ$. Heijastusten intensiteettisuhteet ovat samankaltaiset kuin pelkässä Bi_2Te_3 -kalvossa, poislukien (1010)-heijastus, joka on selkeästi suurempi ja lähes saman kokoinen (0015)-heijastuksen kanssa. Kymmenen supersyklin laminaatissa (AO3) kaikki intensiteetit ovat pienempiä kuin viiden supersyklin laminaatissa, mutta (003)-, (006)- ja (015)-heijastusten intensiteettisuhteet ovat suunnilleen samat kuin viiden supersyklin laminaatissa. (1010)- ja (0015)-heijastusten intensiteettisuhteissa huomataan eroa: molemmat ovat heikompia kuin viiden supersyklin laminaatissa ja (1010)-heijastus on selkeästi pienempi kuin (0015)-heijastus.

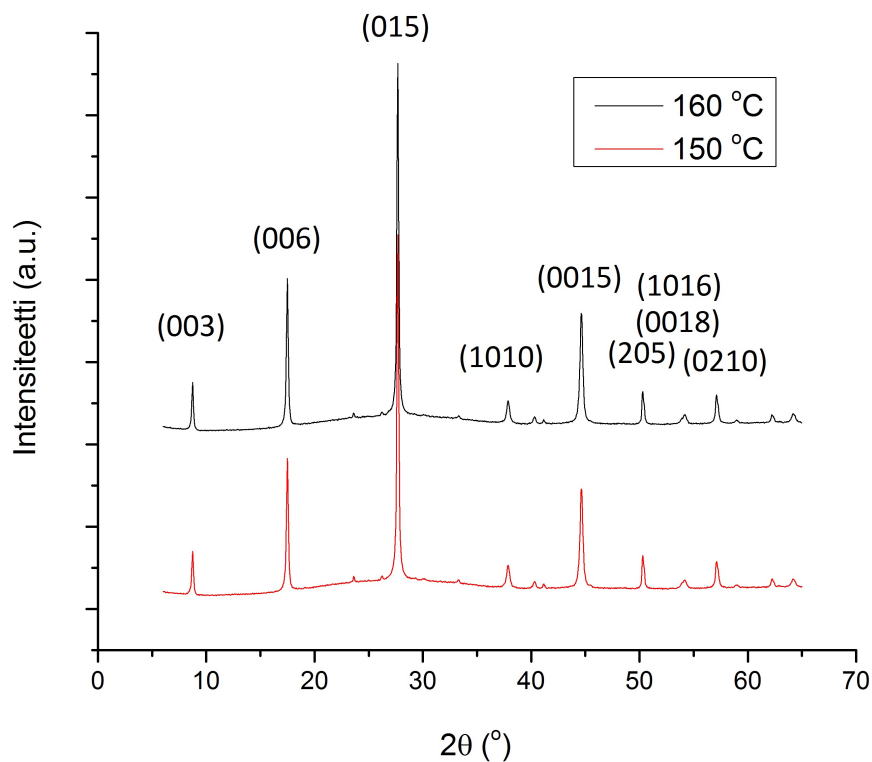


Kuva 45: Röntgendiffraktogrammit näytteistä AO2-AO6.

Kahdenkymmenen supersyklin laminaatissa (AO4) korostuu (015)-heijastus. Muiden heijastusten intensiteetit ovat pienemmät kuin viiden ja kymmenen supersyklin laminaateissa sekä absoluuttisesti että suhteessa (015)-heijastukseen. Kasvatettaessa Bi_2Te_3 -kerrospaksuus 18 nanometriin ja pienennettäessä Al_2O_3 -välikerrospaksuus 2 nanometriin (015)-heijastus korostuu (näyte AO5). Samalla (006)-heijastuksen intensiteetti pienenee hieman verrattuna 14 nm kerrospaksuuden näytteeseen AO2, kun taas (1010)-heijastus suurenee hieman. Suhteelliset intensiteetit olivat hyvin samankaltaisia 20 supersyklin näytteen AO4 kanssa, mutta koska sirottavaa materiaalia oli enemmän, heijastukset olivat terävämpiä ja kohinaa vähemmän. Näytteen AO6 diffraktogrammissa nähdään merkittävä ero muihin näytteisiin (015)-heijastuksen puuttuessa lähes täysin. (00 l)-heijastukset ovat voimakkaampia eikä (1010)-, (205)- ja (0210)-heijastuksia havaita ollenkaan. Tämä viittaa kalvon säilyttäneen hyvin c-tason orientaation substraatin suuntaisesti.

6.3.1 Kasvatustemperatuurin vaikutus kiteorientaatioon

Myös kasvatustemperatuurin vaikutusta kiteorientaatioon tutkittiin: kuvassa 46 on verrattu 160 °C lämpötilassa kasvatettua 130 nm Bi_2Te_3 -kalvoa 150 °C lämpötilassa kasvatettuun. Molemmissa näytteissä oli 6 nm Al_2O_3 -aluskerros. Diffraktogrammeissa ei havaita merkittäviä eroja heijastusten intensiteeteissä.

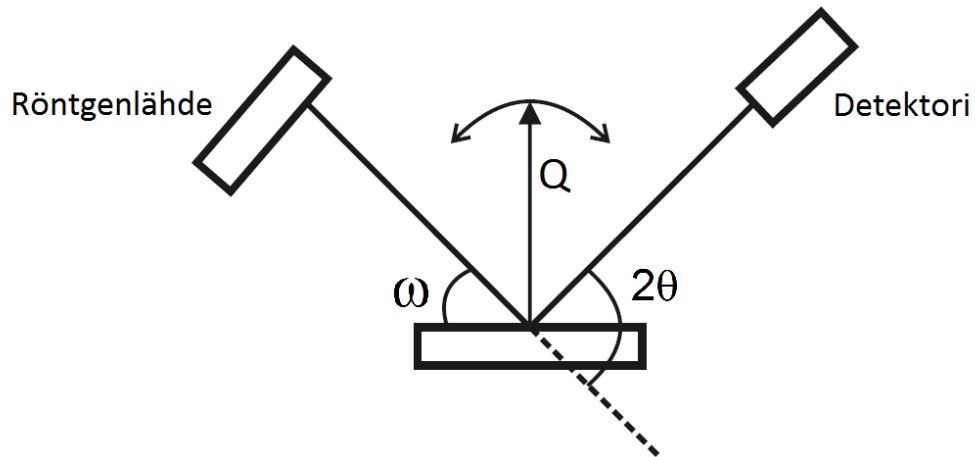


Kuva 46: Röntgendiffraktogrammit 130 nm Bi_2Te_3 -kalvoista 6 nm Al_2O_3 -kerroksen päällä 160 °C ja 150 °C kasvatuslämpötiloissa.

6.3.2 Rocking curve -analyysi

Näytteitä analysoitiin myös ω -geometrialalla (ns. *rocking curve*), jossa diffraktometrin röntgenlähteen ja detektorin välinen kulma (2θ) pidetään vakiona ja näyte analysoidaan ω -kulmaa muuttaen (kuva 47). ω -analyysi tuo esille kalvon orientoitumisen voimakkuuden substraatin suhteen: yksittäiskiteen diffraktogrammissa

olisi terävä heijastus, kun satunnaisjärjestäytyneessä monikiteessä diffraktogrammissa heijastuksessa ei havaittaisi maksimia.



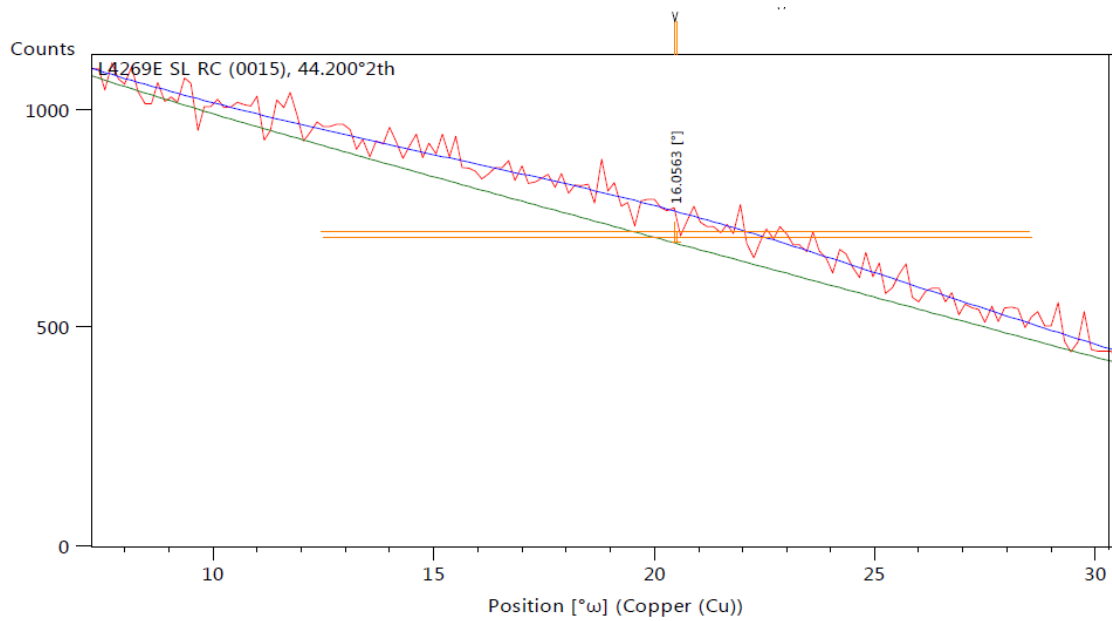
Kuva 47: Kaavio röntgendiffraktometrin geometriasta ω -analyysissä. Kulma 2θ pidetään vakiona ja kulmaa ω muutetaan, jolloin sirontavektori Q kääntyy.

Näytteitä verrattiin (0015)-piikin puoliarvoveyden avulla. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteille mitatut puoliarvoveydet on esitetty taulukossa 11. Osalle näytteitä ei voitu määrittää puoliarvoveyttä, sillä analyysiohjelma (HighScore Plus, PANalytical) ei pystynyt sovittamaan heijastusta diffraktogrammiin. Analyysiä vaikeuttaa amorfisesta lasista tuleva tausta, joka kuitenkin on joissain tapauksissa huomioitavissa sovituksessa.

Taulukko 11: $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteistä mitatut (0015)-piikin puoliarvoveydet. NA: arvoa ei voitu määrittää.

Näyte	Supersykli	Bi_2Te_3 (nm)	Al_2O_3 (nm)		Puoliarvoveys ($^\circ\omega$)
			Alla	Välissä	
AO1	-	130	6	-	11,81
AO2	5	14	6	6	NA
AO3	10	7	6	3	NA
AO4	20	3,5	6	1,5	16,06

Kuvassa 48 on esitetty näytteen AO4 ω -diffraktogrammi. Diffraktogrammin perusteella näytteen (0015)-pinnat ovat hyvin satunnaisjärjestäytyneitä, mutta analyysiohjelmalla pystyttiin kuitenkin sovittamaan leveä piikki ja laskemaan tälle puoliarvoveys.



Kuva 48: Näyte AO4: ω -diffraktogrammi (0015)-heijastuksen kohdalta.

6.4 Termoelektriset ominaisuudet

Taulukossa 12 on esitetty näytteille mitatut Seebeckin kertoimet. Kaikki mitatut näytteet olivat n-tyypin puolijohteita, mikä ilmenee Seebeckin kertoimen etumerkistä. Pelkälle Bi_2Te_3 -kalvolle määritetty arvo oli samaa kertaluokkaa Sarnetin *et al.* määrittämien kanssa ($-180 \mu\text{V K}^{-1}$).³² $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteille mitattiin pelkkään Bi_2Te_3 -kalvoon verrattuna pienempiä Seebeckin kertoimia.

Taulukko 12: Bi₂Te₃/Al₂O₃-näytteistä mitatut Seebeckin kertoimen arvot.

Näyte	Supersykliit	Bi ₂ Te ₃ (nm)	Al ₂ O ₃ (nm)		Seebeckin kerroin ($\mu V K^{-1}$)
			Alla	Välissä	
AO1	-	130	6	-	-109
AO2	5	14	6	6	-77
AO3	10	7	6	3	-94
AO4	20	3,5	6	1,5	-90
AO5	5	18	6	2	-60
AO6	-	14+14	-	6	-68

Näytteille mitattiin odotetusti alhaisempia kokonaislämmönjohtavuuksia (taulukko 13) kuin kirjallisuudessa on esitetty bulkki-Bi₂Te₃-materiaalille ($21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)⁵⁸ tai nanokiteiselle (Bi,Sb)₂Te₃-materiaalille ($1,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).⁶⁰ Kokonaislämmönjohtavuudet olivat samaa tasoa kuin Wangin *et al.* esittämät hilalämmönjohtavuudet MOCVD-menetelmällä valmistetuille Bi₂Te₃/Sb₂Te₃-superhilarakenteille ($0,23\text{--}0,48 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).⁹⁶ Pelkälle 130 nm Bi₂Te₃-kalvolle mitattiin lämmönjohtavuudeksi $1,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Taulukko 13: $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteistä mitatut kokonaislämmönjohtavuudet. NA: näytteelle ei voitu mitata lämmönjohtavuutta.

Näyte	Supersyklit	Bi_2Te_3 (nm)	Al_2O_3 (nm)		Lämmönjohtavuus ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
			Alla	Välissä	
BT	-	130	-	-	1,20
AO2	5	14	6	6	0,47
AO3	10	7	6	3	0,52
AO4	20	3,5	6	1,5	0,82
AO5	5	18	6	2	0,83
AO6	-	14+14	-	6	NA

$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteille mitatut resistiivisyydet on esitetty taulukossa 14 sekä Hall-kertoimet, -liikkuvuudet ja varauksenkuljettajatiheydet taulukossa 15. Hall-liikkuvuudet olivat samaa suuruusluokkaa Manzanon *et al.* esittämien arvojen kanssa⁹⁷ ja varauksenkuljettajatiheydet olivat seostamattomille puolijohteille ominaista tasoa. Resistiivisyydet olivat myös linjassa Sarnetin *et al.* esittämien arvojen kanssa.³² Vertailukohtana käytettiin 65 nm Bi_2Te_3 -kalvoa (näyte PI2).

Taulukko 14: Bi₂Te₃/Al₂O₃-näytteistä mitatut resistiivisyydet.

Näyte	Supersyklit	Bi ₂ Te ₃ (nm)	Al ₂ O ₃ (nm)		Resistiivisyys (Ω cm)
			Alla	Välissä	
PI2	-	65	-	-	$1,3 \cdot 10^{-5}$
AO2	5	14	6	6	$7,5 \cdot 10^{-3}$
AO3	10	7	6	3	$1,8 \cdot 10^{-2}$
AO4	20	3,5	6	1,5	$1,4 \cdot 10^{-2}$

Taulukko 15: Bi₂Te₃/Al₂O₃-näytteistä mitatut Hall-kertoimet, -liikkuvuudet ja varauksenkuljettajatiheydet.

Näyte	Hall-kerroin (Ω cm G ⁻¹)	Hall-liikkuvuus (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Varauksenkuljettajatiheys (cm ⁻³)
PI2	$5,5 \cdot 10^{-10}$	197,3	$1,2 \cdot 10^{19}$
AO2	$7,6 \cdot 10^{-10}$	39,5	$9,0 \cdot 10^{19}$
AO3	$1,0 \cdot 10^{-9}$	22,5	$6,2 \cdot 10^{19}$
AO4	$2,0 \cdot 10^{-10}$	6,2	$3,0 \cdot 10^{20}$

7 Bi_2Te_3 /polyimidinanolaminaatit

Tutkimuksen toisessa vaiheessa välikerrosmateriaaliksi valittiin polyimidi sen elastisuuden ja pienen lämmönjohtavuuden vuoksi. Polyimidin (PI) elastinen kerroin (engl. elastic modulus) on noin 2,5 GPa, kun ALD-alumiinioksidin elastinen kerroin on noin 140–170 GPa.⁹⁸ Oletuksena oli, että Bi_2Te_3 -kalvoihin muodostuu jännitystä, joka aiheuttaa kiteiden nousemisen tasosta syklimäärän kasvaessa. Tämän heikentämiseksi valittiin elastisempi välikerrosmateriaali. Koska tutkimuksen alkuperäinen tavoite, lämmönjohtavuuden pienentäminen nanokomposiittirakenteilla, saavutettiin jo $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -laminaateilla, Bi_2Te_3 /polyimidi-nanolaminaateille ei teetetty lämmönjohtavuusmittauksia.

7.1 Kalvojen koostumus

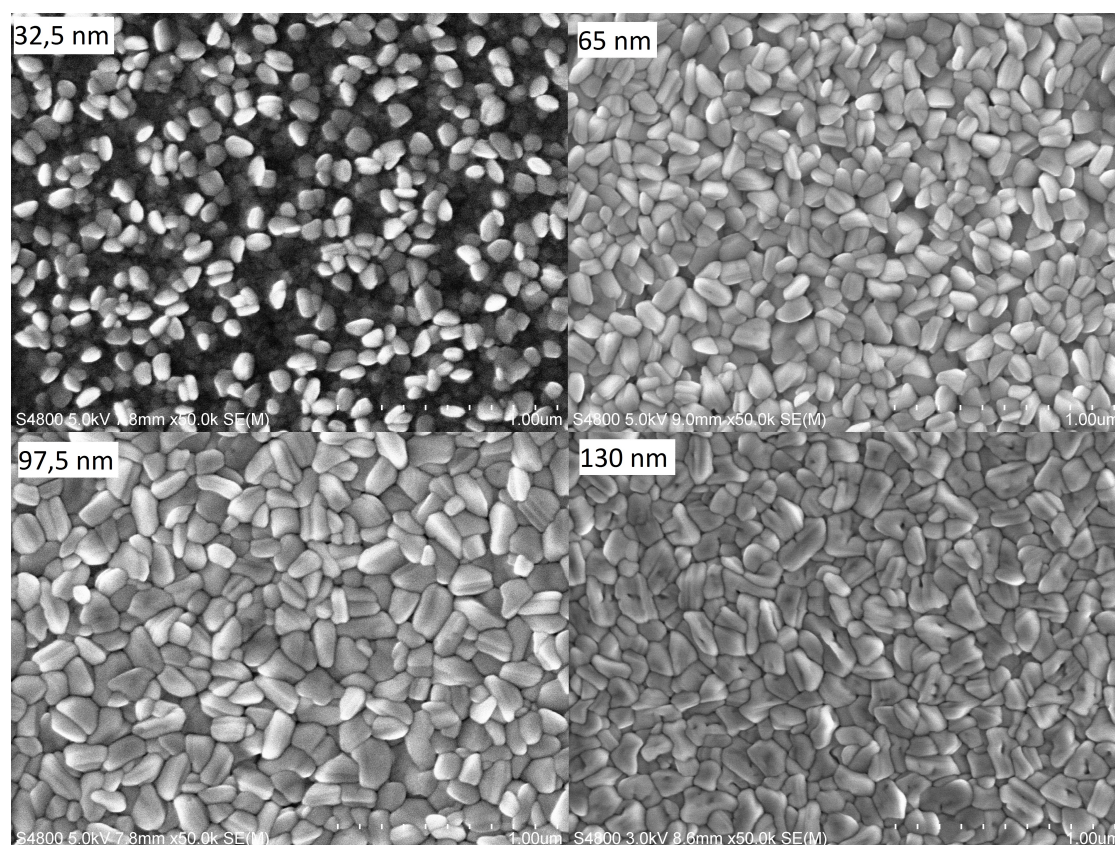
Bi_2Te_3 /PI-näytteistä mitattuja atomiosuuksia (at-%) on esitetty taulukossa 16. Hiilen ja hapen EDX-määrityksen epävarmuuden vuoksi näytteistä mallinnettiin vain Bi_2Te_3 yhtenä kerroksena. 65 nm nimellispaksuinen Bi_2Te_3 -kalvo oli odotetun paksuinen EDX:n perusteella, kun taas 130 nm kalvo oli kasvanut selkeästi nopeammin: keskimäärin $0,18 \text{ nm sykli}^{-1}$. Kalvot olivat EDX:n perusteella hyvin lähellä stoikiometriaa.

Taulukko 16: Bi₂Te₃/PI-näytteistä mitatut Bi:Te-atomisuhteet ja Bi₂Te₃-paksuudet. Näytteet mallinnettiin yhtenä kerroksena.

Supersyklit	Bi ₂ Te ₃ (nm)	PI (nm)		At-%		Mitattu paksuus (nm)
		Alla	Välissä	Bi	Te	
-	130	6	-	39,78	60,22	184
-	65	-	-	40,17	59,83	66
5	14	6	6	40,10	59,90	116
-	14+14	-	6	40,08	59,92	26

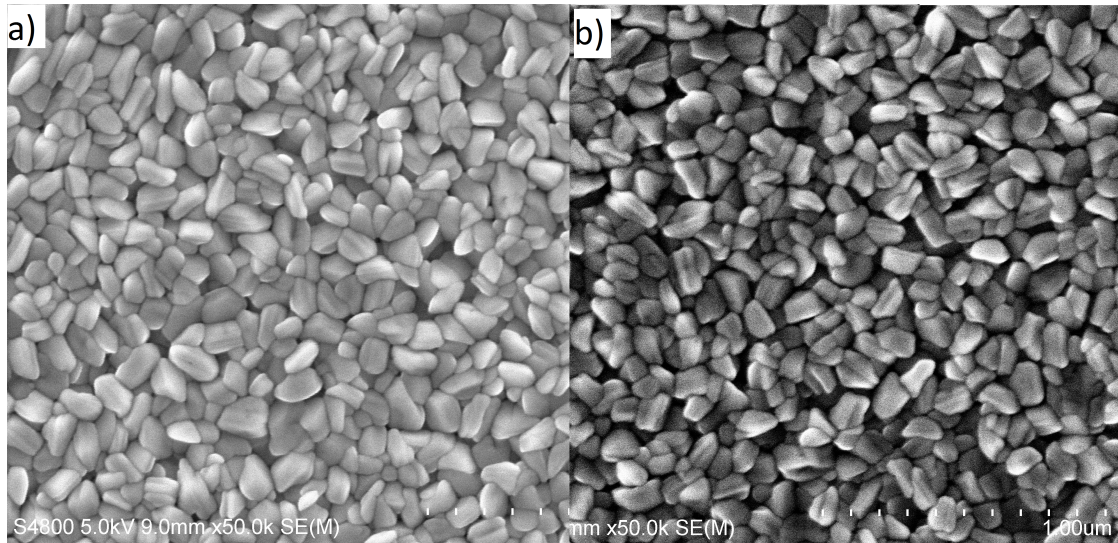
7.2 Kalvojen morfologia

Kuvassa 49 on verrattu eri paksuisia Bi_2Te_3 -kalvoja 10 nm PI-aluskerroksen päälle kasvatettuna. Kiteiden huomataan kasvavan tasaisesti nimellistä paksuutta suurennettaessa. 32,5 nm kalvossa havaitaan pieniä tummia alueita, jotka johtuvat todennäköisesti kuoppakontrastista SEM-kuvassa. Vielä 97,5 nm paksuudella voidaan havaita pieniä yksittäisiä kuoppia kalvon pinnassa. 130 nm paksuudella kalvo näyttää yhtenäiseltä ja melko tasaiselta.



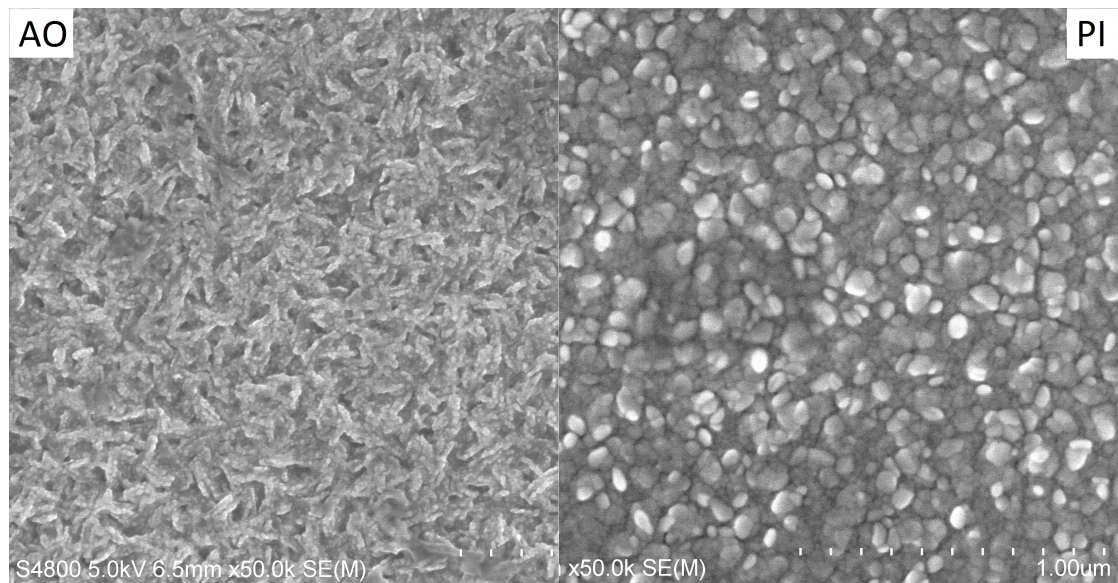
Kuva 49: SEM-kuvat Bi_2Te_3 -kalvoista 32,5 nm, 65,0 nm, 97,5 nm ja 130,0 nm nimellispaksuuksilla 10 nm PI-aluskerroksen päälle kasvatettuna.

Kuvassa 50 on verrattu 65 nm paksuisia Bi_2Te_3 -kalvoja 10 nm ja 50 nm PI-aluskerroksen päälle kasvatettuna. Kalvojen morfologiassa ei huomata SEM-kuvista merkittäviä eroja. Ero kontrasteissa johtunee paksumman aluskerroksen eristävästä vaikutuksesta, mikä vaikeuttaa SEM-analyysiä.



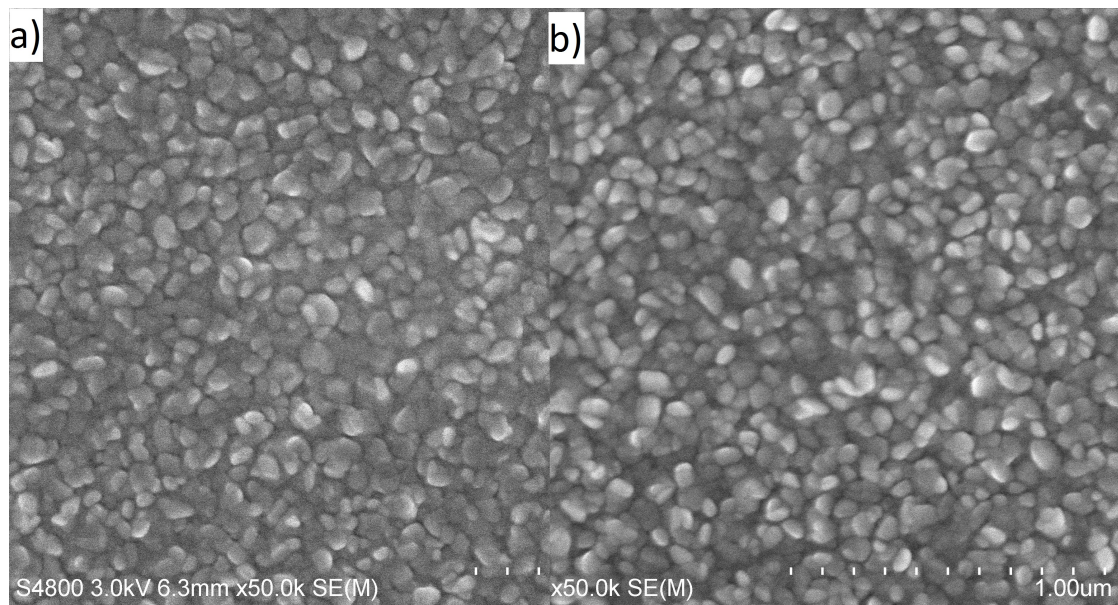
Kuva 50: SEM-kuvat Bi_2Te_3 -kalvoista 65 nm nimellispaksuuksilla a) 10 nm ja b) 50 nm PI-aluskerroksen päälle kasvatettuna.

Kuvassa 51 on verrattu viiden supersyklin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - ja $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -laminaatteja 14 nm Bi_2Te_3 -kerrospaksuuksilla ja 6 nm Al_2O_3 - tai PI-välikerrospaksuuksilla 6 nm Al_2O_3 - tai PI-aluskerroksen päälle kasvatettuna. Kuvista huomataan suurimpana erona kiteiden muoto: $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -laminaatissa kiteet ovat hiutalemaisia ja yhteenkasvaneita, kun $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -laminaatissa kiteet ovat selkeästi pyöreämpiä ja helpommin erotettavia.



Kuva 51: SEM-kuvat viiden supersyklin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - ja $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -laminaateista.

Kuvassa 52 on esitetty SEM-kuvat viiden ja kolmen supersyklin Bi_2Te_3 /PI-laminaateista 6 nm PI-aluskerros-, 14 nm Bi_2Te_3 -kerros- ja 6 nm PI-välikerrospaksuuksilla. Näytteissä ei havaita merkittäviä eroja kiteiden koossa. Viiden supersyklin kalvossa ei ole yhtä suurta kuopista johtuvaa kontrastia, mikä oli odotettavissa kokonaispaksuuden ollessa suurempi.



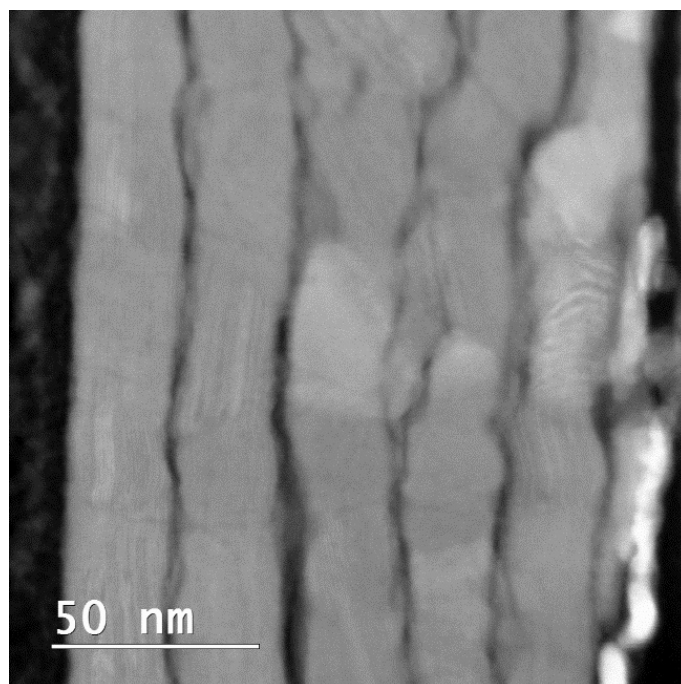
Kuva 52: SEM-kuvat a) viiden ja b) kolmen supersyklin Bi_2Te_3 /PI-laminaateista.

TEM-analysoidut Bi_2Te_3 /PI-näytteet on esitetty taulukossa 17. TEM-analyysistä saadut Bi_2Te_3 -kerrospaksuudet tukevat hyvin EDX:llä määritettyjä paksuuksia: pelkälle Bi_2Te_3 -kalvolle 68 nm (TEM) ja 66 nm (EDX) sekä 106 nm nimellispaksuulle Bi_2Te_3 /PI-laminaatille (pelkät Bi_2Te_3 -kerrokset) 115 nm (TEM) ja 116 nm (EDX).

Taulukko 17: TEM-analysoidut Bi_2Te_3 /PI-näytteet ja näille arvioidut kerrospaksuudet verrattuna EDX:llä määritettyihin kokonaispaksuuksiin.

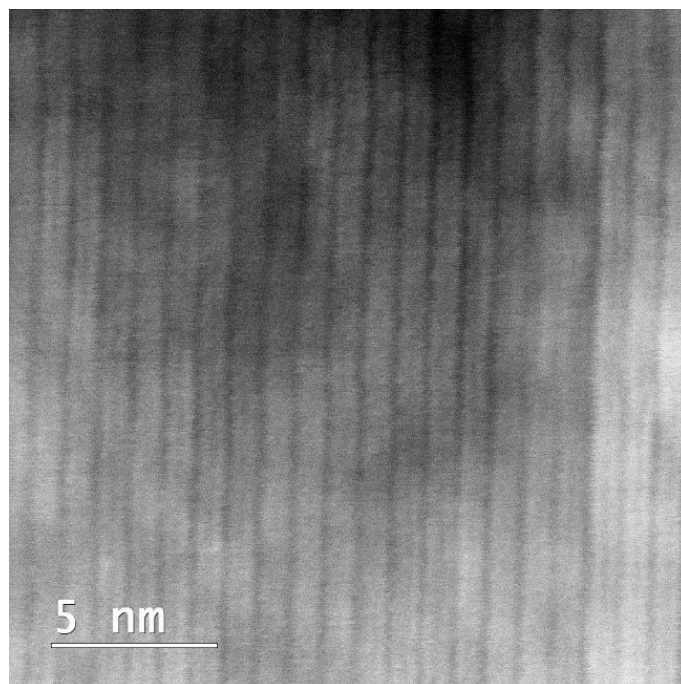
Supersyklit	Nimelliset paksuudet			Mitatut paksuudet		
	Bi_2Te_3 (nm)	PI (nm)		TEM		EDX
		Alla	Välissä	Bi_2Te_3	polyimidi	Bi_2Te_3
-	65	-	-	68	-	66
5	14	6	6	23	4	116

Kuvassa 53 on HAADF-STEM-kuva viiden supersyklin laminaatista 14 nm Bi_2Te_3 -kerrospaksuudella ja 6 nm PI-välikerrospaksuudella. Kuvassa vasemmalla näkyvä tumma alue on substraattia. Bi_2Te_3 -kerrospaksuuksiksi määritettiin TEM-kuvasta keskimäärin 23 nm, mikä on huomattavasti enemmän kuin tavoiteltu 14 nm. Polyimidikerrosten paksuuksiksi määritettiin noin 4 nm, mikä on vähemmän kuin tavoiteltu 6 nm. Laminaatin alemmat kerrokset ovat kasvaneet melko tasaisina, mutta päällimmäisissä kerroksissa huomataan aaltoilevaa muotoa ja epäjärjestyneisyyttä.



Kuva 53: HAADF-STEM-kuva viiden supersyklin Bi₂Te₃/PI-laminaatista. Substraatti on kuvassa vasemmalla. Kuvan alkuperä Toyota Motor Europe.

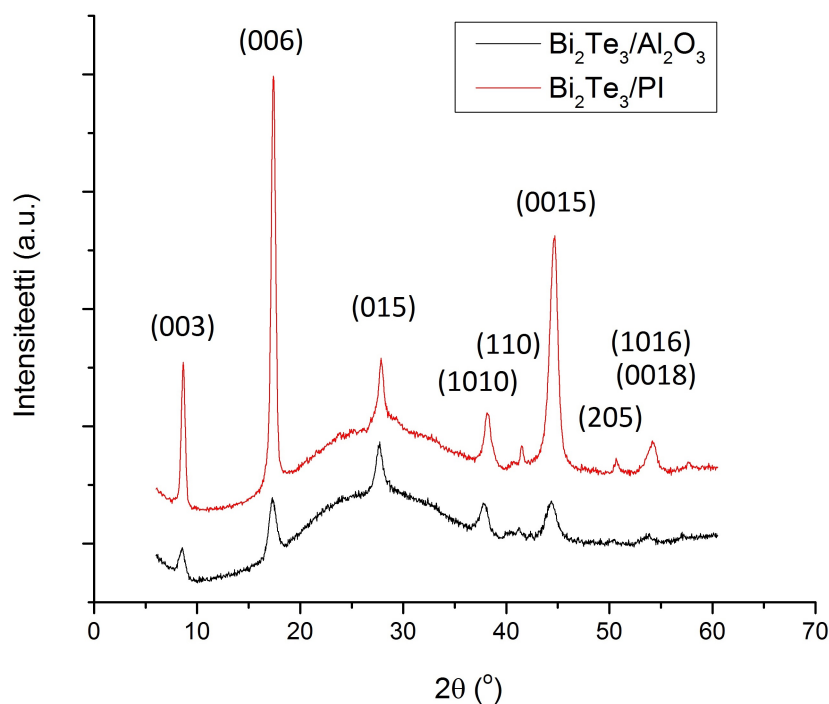
HAADF-STEM-kuvasta (kuva 54) nähdään selkeästi Bi_2Te_3 :n kiderakenteessa esiintyvistä van der Waals -aukoista johtuva kontrasti kirkkaiden, elektroneja voimakkaammin sirottavien Bi_2Te_3 -viisikerrosten (engl. quintuple layer; QL) ja heikommin sirottavien van der Waals -aukkojen välillä.



Kuva 54: HAADF-STEM-kuva 65 nm paksusta Bi_2Te_3 -kalvosta. Kuvan alkuperä Toyota Motor Europe.

7.3 Kalvojen kiderakenne

$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteissä havaittiin röntgendiffraktiolla yleisesti ottaen enemmän c-tason suuntaista orientaatiota kuin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteissä. Joissain diffraktogrammeissa (015)-piikki puuttui kokonaan tai lähes kokonaan. Kuvassa 55 on esitetty diffraktogrammit viiden supersyklin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - ja $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -laminaateille. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -laminaatissa huomataan (00 l)-piikkien olevan paljon suurempia suhteessa (015)-piikkiin kuin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -laminaatissa.

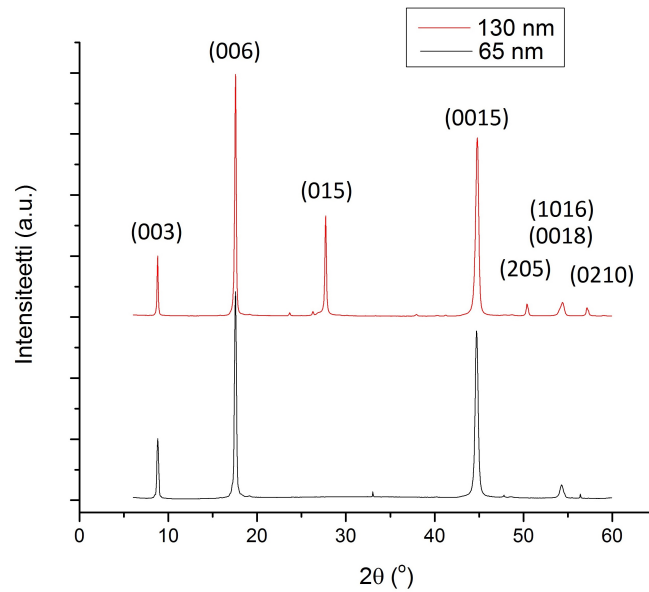


Kuva 55: Röntgendiffraktogrammit viiden supersyklin laminaateista nimellisillä 6 nm aluskerros-, 14 nm kerros- ja 6 nm välikerrospaksuuksilla

7.3.1 Aluskerroksen ja kalvon paksuuden vaikutus Bi_2Te_3 -kalvon kideorientaatioon

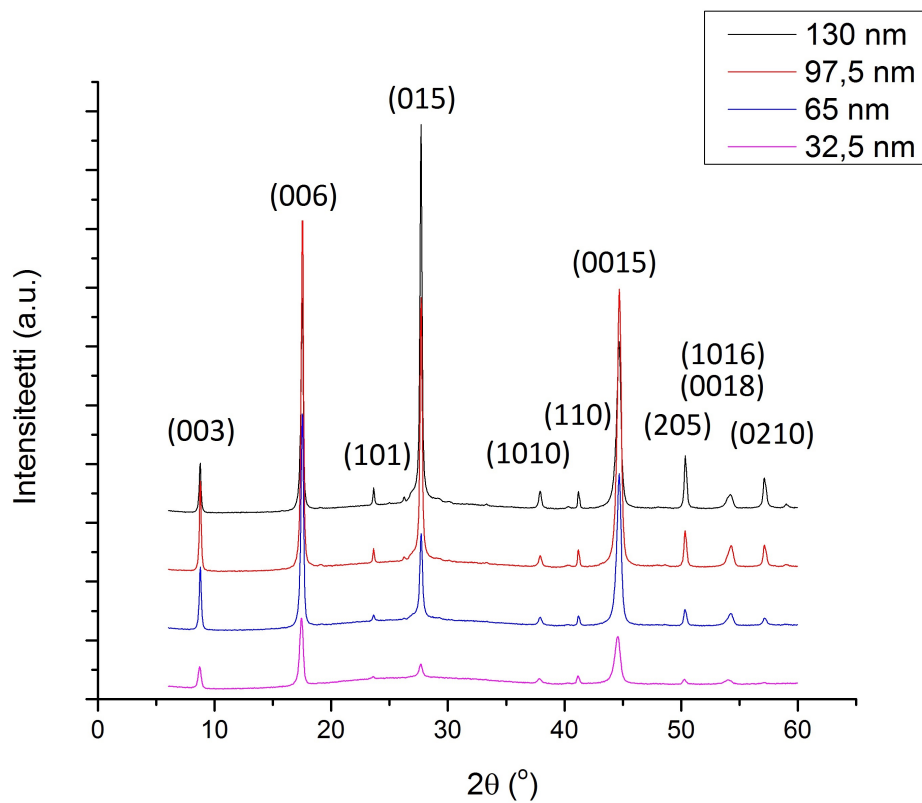
Polyimidialuskerroksen vaikutusta kideorientaatioon tutkittiin vertaamalla kuutta Bi_2Te_3 /PI-näytettä. Neljässä näytteessä oli 10 nm PI-kerros Bi_2Te_3 -kalvon alla ja kahdessa näytteessä alla oli pelkkä natiivi- SiO_2 . Samalla tutkittiin kalvon paksuuden vaikutusta kideorientaatioon ja miten paljon aluskerros vaikuttaa tähän yhdessä kalvon paksuuden kanssa.

Diffraktogrammista (kuva 56) havaitaan 65 nm Bi_2Te_3 -kalvon olevan hyvin orientoitunutta c-tason suuntaisesti: näkyvissä ei ole muita kuin $(00l)$ -heijastuksia, jotka ovat (0018) -heijastusta lukuunottamatta suuria ja teräviä. 130 nm kalvossa on jo näkyvissä (015) -heijastus, mitä voidaan pitää indikaattorina kiteiden ponnahattamisesta pystyyn.



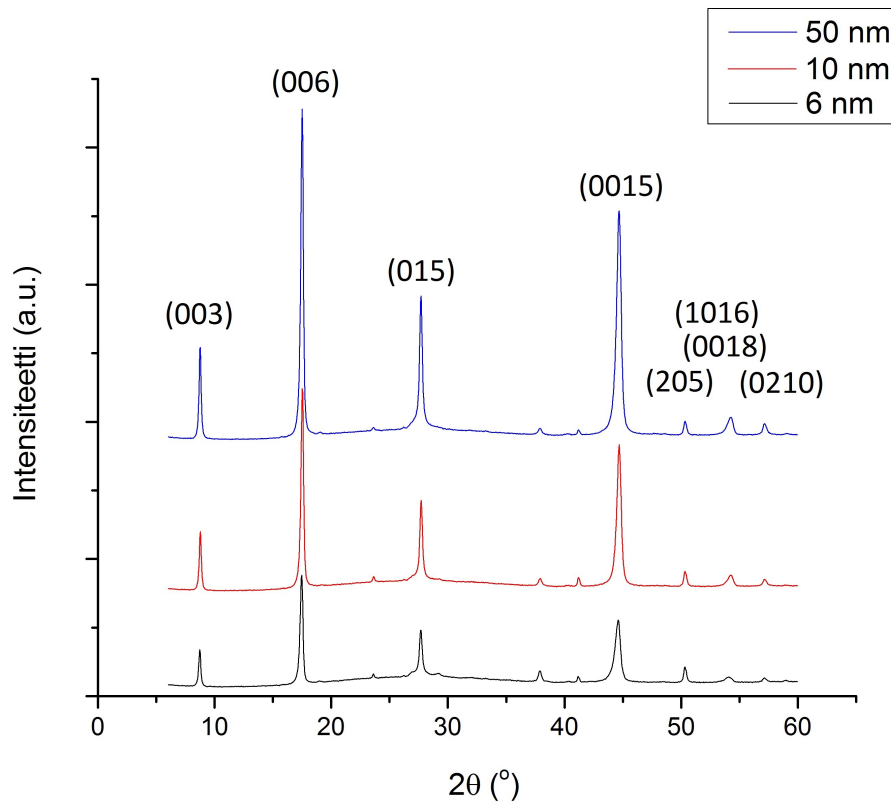
Kuva 56: Röntgendiffraktogrammit 130 nm ja 65 nm Bi_2Te_3 -kalvoista ilman PI-aluskerrosta.

PI-aluskerroksen päälle kasvatetut kalvot näyttävät kiteytyvän huomattavasti vähemmän c-tason suuntaisesti (kuva 57). (015)-heijastus voidaan havaita jo 32,5 nm paksuisessa Bi_2Te_3 -kalvossa ja 65 nm kalvossa voidaan havaita selkeästi muitakin pienempiä heijastuksia. 97,5 nm kalvossa (015)-heijastuksen ja (0015)-heijastuksen intensiteetit ovat samansuuruiset ja 130 nm kalvossa (015)-heijastus on jo huomattavasti suurempi kuin (0015)-heijastus.



Kuva 57: Röntgendiffraktogrammit 32,5 nm, 65 nm, 97,5 nm ja 130 nm Bi_2Te_3 -kalvoista 10 nm PI-kerroksen päälle kasvatettuna.

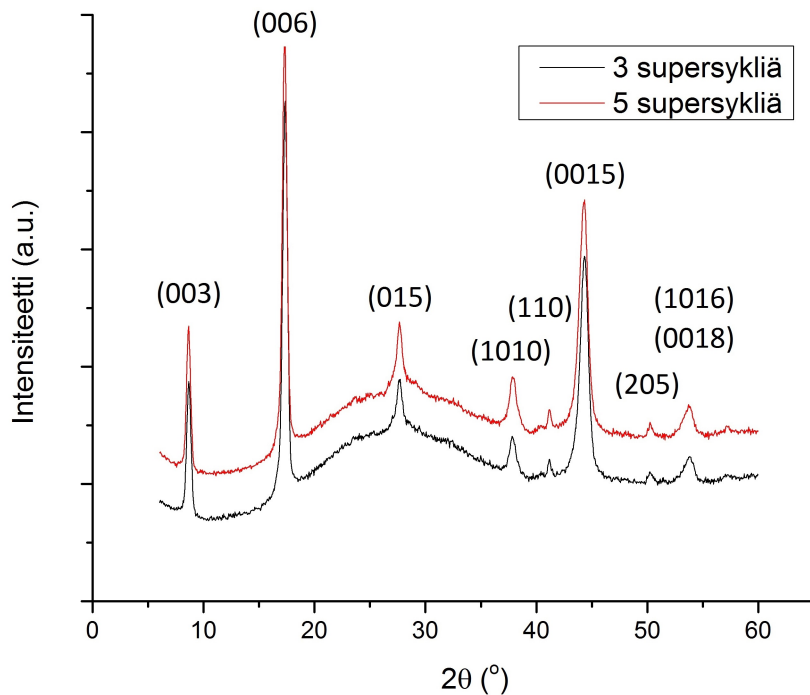
Aluskerroksen paksuudella huomattiin oleva merkittävä vaikutus kaikkien suurimpien heijastusten intensiteetteihin (kuva 58). Sekä (00 l)- että (015)-heijastusten intensiteetit kasvoivat aluskerroksen paksuuden kasvaessa, mutta (006)- ja (0015)-heijastusten intensiteetit kasvoivat enemmän suhteessa (015)-heijastukseen.



Kuva 58: Röntgendiffraktogrammit 65 nm Bi_2Te_3 -kalvoista 6 nm, 10 nm ja 50 nm PI-kerroksen päälle kasvatettuna.

7.3.2 Supersyklariden määrän vaikutus kideorientaatioon

Supersyklariden määrän vaikutusta kideorientaatioon tutkittiin vertaamalla kolmen ja viiden supersyklariden näytteitä samoilla kerrospaksuuksilla (kuva 59). Diffraktogrammit ovat lähes identtiset, lukuunottamatta (015)- ja (1010)-heijastusten pienempää intensiteettiä 3 supersyklariden diffraktogrammissa. Tämän voidaan päätellä johtuvan Bi_2Te_3 :n suuremmasta määrästä viiden supersyklariden näytteessä: kirjallisuudessa bulkki- Bi_2Te_3 :n suurin heijastus on (015) 100 % suhteellisella intensiteetillä, kun esimerkiksi (006)-heijastukselle on ilmoitettu vastaavaksi arvoksi 8 %.⁵⁶



Kuva 59: Röntgendiffraktogrammit kolmen ja viiden supersyklariden Bi_2Te_3 /PI-laminaateista nimellisillä 6 nm PI-aluskerros-, 14 nm Bi_2Te_3 -kerros- ja 6 nm PI-välikerrospaksuuksilla.

7.3.3 Rocking curve -analyysi

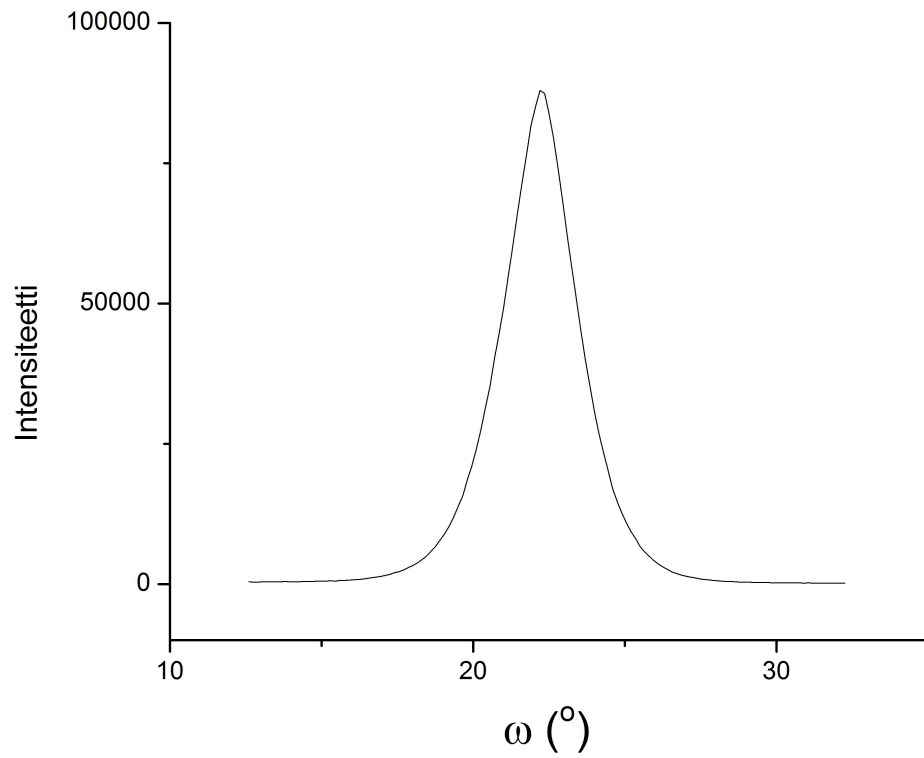
$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteille mitattiin yleisesti ottaen huomattavasti pienemmät (0015)-heijastuksen puoliarvoveydet kuin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteille. Itse asiassa vertailtavalle laminaatille AO2 ei voitu edes määrittää puoliarvoveyttä. Mitatut puoliarvoveydet on esitetty taulukossa 18.

Taulukko 18: $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteistä mitatut (0015)-heijastuksen puoliarvoveydet verrattuna $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteistä mitattuihin puoliarvoveyksiin. NA: arvoa ei voitu määrittää.

Näyte	Supersykli	Bi_2Te_3 (nm)	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ (nm)		Puoliarvoveys ($^\circ\omega$)
			Alla	Välissä	
PI2	-	65	-	-	3,02
PI3	5	14	6	6	6,09
AO1	-	130	6	-	11,81
AO2	5	14	6	6	NA
AO3	10	7	6	3	NA
AO4	20	3,5	6	1,5	16,06

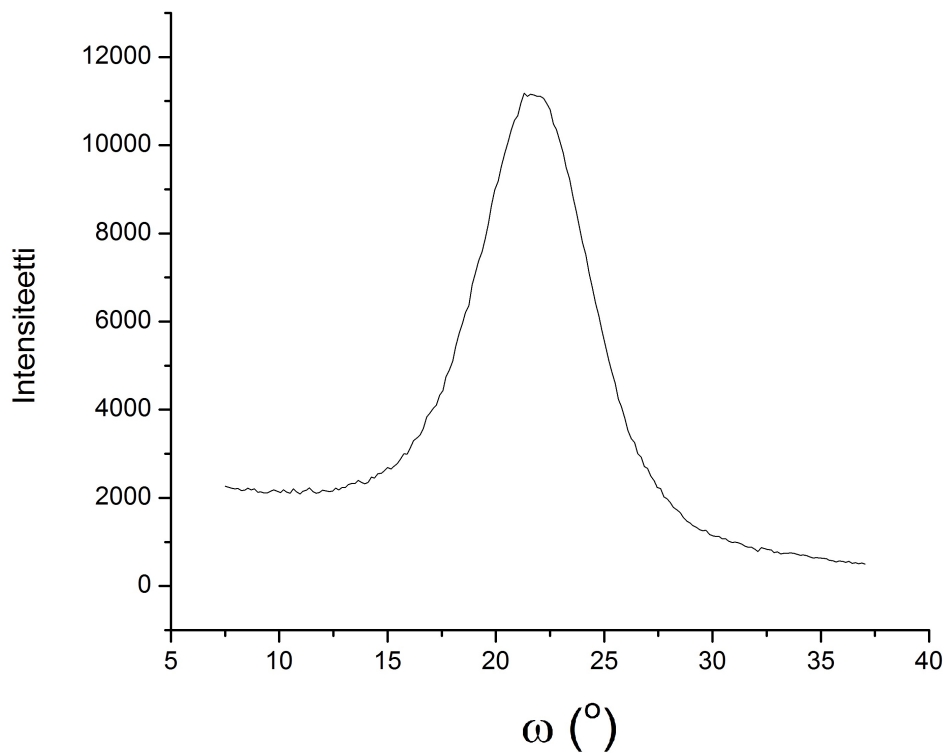
65 nm Bi_2Te_3 -kalvon (PI2) ω -diffraktogrammissa (kuva 60) havaitaan voimakas heijastus, mikä kertoo, että suuri osa kiteistä on orientoitunut samansuuntaisesti. Heijastuksen puoliarvoveys on huomattavasti pienempi kuin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -

näytteillä, joskin näytteet ovat eri paksuiset.



Kuva 60: ω -diffraktogrammi 65 nm Bi_2Te_3 -kalvosta ilman PI-aluskerrosta (0015)-heijastuksen kohdalta.

Kuvassa 61 on ω -diffraktogrammi 5 supersyklin laminaatille 6 nm aluskerros-, 14 nm kerros- ja 6 nm välikerrospaksuuksilla (0015)-heijastuksen kohdalta. Diffraktogrammissa havaitaan selkeästi substraatin vaikutus taustasignaaliin ja hieman suurempi kohina kuin pelkän 65 nm Bi_2Te_3 -kalvon ω -diffraktogrammissa. Heijastus on huomattavasti leveämpi kuin 65 nm kalvolla: puoliarvoveveys on $6,09^\circ$, kun 65 nm kalvolla se on $3,02^\circ$.



Kuva 61: ω -diffraktogrammi 5 supersyklin laminaatista 6 nm aluskerros-, 14 nm kerros- ja 6 nm välikerrospaksuuksilla (0015)-heijastuksen kohdalta.

7.4 Termoelektriset ominaisuudet

$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteille mitattiin pienempiä Seebeckin kertoimia kuin Sarnetin *et al.* artikkelissa on esitetty,³² mutta vain vähän suurempia kuin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteille (taulukko 12). Mitatut Seebeckin kertoimet on esitetty taulukossa 19.

Taulukko 19: $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteistä mitatut Seebeckin kertoimen arvot.

Supersykli	Bi_2Te_3 (nm)	PI (nm)		Seebeckin kerroin ($\mu \text{ V K}^{-1}$)
		Alla	Välissä	
-	130	10	-	-116
-	65	-	-	-48
5	14	6	6	-87

$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteille mitatut resistiivisyydet on esitetty taulukossa 20 sekä Hall-kertoimet, -liikkuvuudet ja varauksenkuljettajatiheydet taulukossa 21. Viiden supersyklin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -laminaatissa Hall-liikkuvuus oli noin kymmenesosa vastaavan $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -laminaatin arvosta. Varauksenkuljettajatiheydet olivat suurempia kuin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteissä, mikä selittää pienempää Hall-liikkuvuutta. Näytteen PI2 kohdalla pieni resistiivisyys ja muita PI-näytteitä pienempi varauksenkuljettajatiheys yhdessä mittausepävarmuuden kanssa selittänee poikkeavan suuren Hall-liikkuvuuden. TEM-tulosten perusteella 65 nm Bi_2Te_3 -kalvo (PI2) oli hyvin järjestäytynyt, eikä kuvissa näkynyt liikkuvuutta heikentäviä kidevirheitä. Muiden $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteiden resistiivisyydet olivat linjassa $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteiden

kanssa.

Taulukko 20: Bi_2Te_3 /PI-näytteistä mitatut resistiivisyydet. Taulukon kerrospaksuudet ovat nimellisiä.

Näyte	Supersykli	Bi_2Te_3 (nm)	PI (nm)		Resistiivisyys (Ω cm)
			Alla	Välissä	
PI1	-	130	10	-	$6,4 \cdot 10^{-3}$
PI2	-	65	-	-	$1,2 \cdot 10^{-3}$
PI3	5	14	6	6	$1,3 \cdot 10^{-2}$

Taulukko 21: Bi_2Te_3 /PI-näytteistä mitatut Hall-kertoimet, -liikkuvuudet ja varauksenkuljettajatiheydet.

Näyte	Hall-kerroin (Ω cm G^{-1})	Hall-liikkuvuus (cm^2 V^{-1} s^{-1})	Varauksenkuljettajatiheys (cm^{-3})
PI1	$1,2 \cdot 10^{-10}$	13,0	$5,1 \cdot 10^{20}$
PI2	$5,5 \cdot 10^{-10}$	197,3	$1,2 \cdot 10^{20}$
PI3	$1,3 \cdot 10^{-10}$	3,6	$5,0 \cdot 10^{20}$

8 Yhteenveto

Tutkielman kokeellisessa osuudessa tutkittiin erilaisia atomikerroskasvatuksella valmistettuja $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - ja $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{polyimidi}$ -nanorakenteita. Näytteiden koostumusta ja rakennetta analysoitiin eri menetelmillä (EDX, SEM, TEM, XRD). Termoelektrisiä ominaisuuksia tutkittiin TDTR-menetelmällä ja Seebeckin kertoimia mittaamalla. Kalvoille ei laskettu hyvyyslukuja, sillä lämmönjohtavuudet mitattiin kohtisuoraan substraattiin nähden ja Seebeckin kertoimet substraatin suuntaisesti. Koska materiaali on anisotrooppista, tulisi kaikki hyvyysluvun komponentit mitata samaan suuntaan.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteissä havaittiin Bi_2Te_3 -ohutkalvoille ominaista morfologiaa ja kalvot olivat melko karkeita. XRD:llä havaittiin materiaalille ominaisia kidetasoja, joiden intensiteettisuhteet poikkesivat kirjallisuuden bulkinäytteistä. Näytteiden laminaattirakennetta tai sen puuttumista tutkittiin TEM:llä: Bi_2Te_3 -nimelliskerospaksuuden ollessa 14 nm tai 18 nm näytteissä havaittiin laminaattimainen rakenne. Bi_2Te_3 -nimelliskerospaksuuden ollessa 7 nm tai 3,5 nm näytteissä havaittiin nanodispersiotyyppinen rakenne, eikä selkeitä kerroksia voitu erottaa. TDTR-mittauksella näytteille määritettiin alhainen lämmönjohtavuus kohtisuoraan kalvon tasoon. Seebeckin kertoimet olivat myös kirjallisuudessa ilmoitettuja pienempiä.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteiden pinnat olivat SEM-kuvien perusteella tasaisempia kuin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteiden. TEM-kuvien avulla varmistettiin laminaattirakenne analysoiduissa näytteissä. TEM:n perusteella Bi_2Te_3 :n kasvunopeus oli arvioitua suurempi ja polyimidin taas arvioitua pienempi. TEM-paksuusanalyysi korreloi hyvin EDX-analyysin kanssa polyimidivälikerroksista huolimatta. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteille ei teetetty TDTR-mittauksia kustannussyistä. Näytteiden Seebeckin kertoimet olivat

pienempiä kuin kirjallisuudessa, mutta suurempia kuin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteille mitatut. XRD-analyysissä $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PI}$ -näytteiden havaittiin orientoituvan paremmin c -tason suuntaisesti kuin $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -näytteet. Bi_2Te_3 -kalvojen (015)-piikin havaittiin kasvavan suhteessa (00 l)-piikkeihin polyimidialuskerroksen paksuutta kasvatettaessa, mikä todennäköisesti johtuu aluskerrosmateriaalin elastisuudesta. Tällöin kalvon kiteet pääsevät luultavasti asettautumaan suotuisammin kuin jäykällä substraattipinnalla. $\theta - 2\theta$ -analyysien tueksi näytteitä analysoitiin myös ω -geometrialla: ω -diffraktogrammista huomattiin kiteiden olevan hyvin orientoituneita. Tämä voi olla sovellusten kannalta merkittävää, sillä kalvon yhtenäisyys ja karkeus vaikuttavat kalvon sähköisiin ominaisuuksiin.

Viitteet

- [1] Rowe, D. M. *CRC Handbook of thermoelectrics*; CRC Press: Boca Raton, 1995.
- [2] Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Tang, M. Y.; Yang, R. G.; Lee, H.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F. *Mater. Res.* **2006**, *886*, 1–10.
- [3] Rahman, A.; Razzak, F.; Afroz, R.; Mohiuddin, A. K. M.; Hawlader, M. N. A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *51*, 382–395.
- [4] Zheng, X.; Liu, C.; Yan, Y.; Wang, Q. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *32*, 486–503.
- [5] Hermes, C. J. L.; Barbosa, J. R. *Appl. Energy* **2012**, *91*, 51–58.
- [6] Peiffer, T.; Ziegler, L. Auxiliary heating and air conditioning system for a motor vehicle, US Patent 5,901,572. 1999.
- [7] Bujan, L.; Daudin, M.; Charlet, J. P.; Thonneau, P.; Mieusset, R. *Hum. Reprod.* **2000**, *15*, 1355–1357.
- [8] Choi, H. S.; Yun, S.; Whang, K. i. *Appl. Therm. Eng.* **2007**, *27*, 2841–2849.
- [9] Bejan, A.; Kraus, A. *Heat Transfer Handbook*; Heat Transfer Handbook v. 1; 2003; pp. 122–142, 1309–1357.
- [10] Snyder, G. J.; Toberer, E. S. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105–114.
- [11] Tien, C. *Microscale Energy Transfer*; Series in Chemical and Mechanical Engineering; Taylor & Francis, 1997.
- [12] Kim, W. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10336–10348.
- [13] Grosso, G.; Pastori Parravicini, G. *Solid State Physics*; Academic Press, 2000.
- [14] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; Wiley, 2004; pp. 89–102.
- [15] Brewster, H. D. *Solid state physics*; Oxford Book Co.: Jaipur, India, 2009.
- [16] Minnich, A. J.; Dresselhaus, M. S.; Ren, Z. F.; Chen, G. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 466.
- [17] Ma, Y.; Heijl, R.; Palmqvist, A. E. C. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 2767–2778.
- [18] Liu, W.; Yan, X.; Chen, G.; Ren, Z. *Nano Energy* **2012**, *1*, 42–56.

- [19] Hicks, L. D.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 727–731.
- [20] Henry, A. S.; Chen, G. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2008**, *5*, 1–12.
- [21] Biswas, K.; He, J.; Blum, I. D.; Wu, C.-I.; Hogan, T. P.; Seidman, D. N.; Dravid, V. P.; Kanatzidis, M. G. *Nature* **2012**, *489*, 414–8.
- [22] Zhao, L.-D.; Zhang, B.-P.; Liu, W.-S.; Li, J.-F. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 023704.
- [23] Munir, Z. A.; Anselmi-Tamburini, U.; Ohyanagi, M. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 763–777.
- [24] Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 990–993.
- [25] Sootsman, J. R.; Chung, D. Y.; Kanatzidis, M. G. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 8616–8639.
- [26] Zhao, Y.; Dyck, J. S.; Hernandez, B. M.; Burda, C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11607–11613.
- [27] Iwaisako, Y.; Aizawa, T.; Yamamoto, A.; Ohta, T. High performance production of Bi₂Te₃ based thermoelectric materials on the route of the bulk mechanical alloying method. Eighteenth Int. Conf. Thermoelectr. Proceedings, ICT'99 (Cat. No.99TH8407). 1999; pp 234–237.
- [28] Ji, X.; Zhao, X.; Zhang, Y.; Lu, B.; Ni, H. *J. Alloys Compd.* **2005**, *387*, 282–286.
- [29] Le, P. H.; Liao, C.-N.; Luo, C. W.; Lin, J.-Y.; Leu, J. *J. Alloy. Compd. J.* **2014**, *615*, 546–552.
- [30] Kim, D.-H.; Byon, E.; Lee, G.-H.; Cho, S. *Thin Solid Films* **2006**, *510*, 148–153.
- [31] Cao, H.; Venkatasubramanian, R.; Liu, C.; Pierce, J.; Yang, H.; Zahid Hasan, M.; Wu, Y.; Chen, Y. P. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 162104.
- [32] Sarnet, T.; Hatanpää, T.; Puukilainen, E.; Mattinen, M.; Vehkamäki, M.; Mizohata, K.; Ritala, M.; Leskelä, M. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2298–2306.
- [33] Kovalenko, M. V.; Spokoyny, B.; Lee, J. S.; Scheele, M.; Weber, A.; Perera, S.; Landry, D.; Talapin, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6686–6695.
- [34] Gleizes, A. N. *Chem. Vap. Depos.* **2000**, *6*, 155–173.

- [35] Thornton, J. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1977**, *7*, 239–260.
- [36] Lowndes, D. H.; Geohegan, D. B.; Poretzky, A. A.; Norton, D. P.; Rouleau, C. M. *Science (80-.)*. **1996**, *273*, 898–903.
- [37] Kelly, P. J.; Arnell, R. D. *Vacuum* **1999**, *56*, 159–172.
- [38] George, S. M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111.
- [39] Broido, D. A.; Reinecke, T. L. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 13797–13800.
- [40] Venkatasubramanian, R.; Colpitts, T.; Watko, E.; Lamvik, M.; El-Masry, N. *J. Cryst. Growth* **1997**, *170*, 817–821.
- [41] Venkatasubramanian, R. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 3091–3097.
- [42] Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts, T.; O’Quinn, B. *Nature* **2001**, *413*, 597–602.
- [43] Sevinçli, H.; Cuniberti, G. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 113401.
- [44] Sun, K.; Stroscio, M. A.; Dutta, M. *Superlattices Microstruct.* **2009**, *45*, 60–64.
- [45] Ju, H.; Kim, M.; Kim, J. *Chem. Eng. J.* **2015**, *275*, 102–112.
- [46] Lin, Y.-M.; Sun, X.; Dresselhaus1, 2, M. S. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 4610–4623.
- [47] Formhals, A. Process and apparatus for preparing artificial threads. US Patent, 1975504. 1934.
- [48] Chronakis, I. S. *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *167*, 283–293.
- [49] Chen, C. L.; Chen, Y. Y.; Lin, S. J.; Ho, J. C.; Lee, P. C.; Chen, C. D.; Harutyunyan, S. R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3385–3389.
- [50] Sander, M. S.; Prieto, A. L.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 665–667.
- [51] Reed, M.; Randall, J.; Aggarwal, R.; Matyi, R.; Moore, T.; Wetsel, A. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 535–537.
- [52] Wise, F. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 773–780.
- [53] James, E. **2006**, 865–871.

- [54] Khare, A.; Wills, A. W.; Ammerman, L. M.; Norris, D. J.; Aydil, E. S. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11721–11723.
- [55] Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Spears, D. L.; Walsh, M. P. *J. Electron. Mater.* **2000**, 29, L1–L2.
- [56] *Natl. Bur. Stand. Monogr.* 25, 3, 16 **1964**,
- [57] Zhao, Y.; Hughes, R. W.; Su, Z.; Zhou, W.; Gregory, D. H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50, 10397–10401.
- [58] Goldsmid, H. J.; Douglas, R. W. *Br. J. Appl. Phys.* **1954**, 5, 386–390.
- [59] Mansfield, R. *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **1948**, 476, 476–483.
- [60] Poudel, B.; Hao, Q.; Ma, Y.; Lan, Y.; Minnich, A.; Yu, B. B.; Yan, X.; Wang, D.; Muto, A.; Vashaee, D.; Chen, X.; Liu, J.; Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Ren, Z. *Science (80-.)*. **2008**, 320, 634–638.
- [61] Ravich, Y. I.; Efimova, B. A.; Smirnov, I. A. In *Semiconducting Lead Chalcogenides*; Stil'bans, L. S., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1970.
- [62] Sootsman, J. R.; Kong, H.; Uher, C.; D'Angelo, J. J.; Wu, C. I.; Hogan, T. P.; Caillat, T.; Kanatzidis, M. G. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 47, 8618–8622.
- [63] Martin, J.; Nolas, G. S.; Zhang, W.; Chen, L. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 16–19.
- [64] Caylor, J. C.; Coonley, K.; Stuart, J.; Colpitts, T.; Venkatasubramanian, R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 1–4.
- [65] Fang, H.; Feng, T.; Yang, H.; Ruan, X.; Wu, Y. *Nano Lett.* **2013**, 13, 2058–2063.
- [66] Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Walsh, M. P.; La Forge, B. E. *Science (80-.)*. **2002**, 297, 2229–2232.
- [67] Alam, H.; Ramakrishna, S. *Nano Energy* **2013**, 2, 190–212.
- [68] Wang, H.; Li, J. F.; Nan, C. W.; Zhou, M.; Liu, W.; Zhang, B. P.; Kita, T. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 20–23.
- [69] Hsu, K. F. *Science (80-.)*. **2004**, 303, 818–821.
- [70] Sootsman, J. R.; Pcionek, R. J.; Kong, H.; Uher, C.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4993–4995.

- [71] Venkatasubramanian, R.; Colpitts, T.; O’Quinn, B.; Liu, S.; El-Masry, N.; Lamvik, M. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1104.
- [72] Beyer, H.; Nurnus, J.; Böttner, H.; Lambrecht, A.; Roch, T.; Bauer, G. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1216–1218.
- [73] Harman, T. C.; Spears, D. L.; Walsh, M. P. *J. Electron. Mater.* **1999**, *28*, L1–L5.
- [74] Ohtaki, M.; Tsubota, T.; Eguchi, K.; Arai, H. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 1816.
- [75] Bérardan, D.; Guilmeau, E.; Maignan, A.; Raveau, B. *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 97–101.
- [76] Okuda, T.; Nakanishi, K.; Miyasaka, S.; Tokura, Y. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 113104.
- [77] Sotelo, A.; Guilmeau, E.; Madre, M. A.; Marinel, S.; Diez, J. C.; Prevel, M. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 3697–3700.
- [78] Miyazaki, Y. *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 463–467.
- [79] Ohtaki, M.; Araki, K.; Yamamoto, K. *J. Electron. Mater.* **2009**, *38*, 1234–1238.
- [80] Ohtaki, M. *J. Ceram. Soc. Japan* **2011**, *119*, 770–775.
- [81] Jood, P.; Mehta, R. J.; Zhang, Y.; Peleckis, G.; Wang, X.; Siegel, R. W.; Borca-Tasciuc, T.; Dou, S. X.; Ramanath, G. *Nano Lett* **2011**, *11*, 4337–4342.
- [82] Hohl, H.; Ramirez, A. P.; Goldmann, C.; Ernst, G.; Wölfling, B.; Bucher, E. *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 1697–1709.
- [83] Bos, J.-w. G.; Downie, R. A. *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 433201.
- [84] Graf, T.; Felser, C.; Parkin, S. S. P. *Prog. Solid State Chem.* **2011**, *39*, 1–50.
- [85] Kim, S. W.; Kimura, Y.; Mishima, Y. *Intermetallics* **2007**, *15*, 349–356.
- [86] Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2013.
- [87] Jung, D.; Koo, H. J.; Whangbo, M. H. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2000**, *527*, 113–119.
- [88] Barth, J.; Balke, B.; Fecher, G. H.; Stryhanyuk, H.; Gloskovskii, A.; Naghavi, S.; Felser, C. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2009**, *42*, 185401.

- [89] Sakurada, S.; Shutoh, N. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 1–3.
- [90] Joshi, G.; Yan, X.; Wang, H.; Liu, W.; Chen, G.; Ren, Z. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 643–647.
- [91] Bhardwaj, a.; Misra, D. K.; Pulikkotil, J. J.; Auluck, S.; Dhar, a.; Budhani, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 0–5.
- [92] Pore, V.; Hatanpää, T.; Ritala, M.; Leskela, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3478–3480.
- [93] Sarnet, T.; Hatanpää, T.; Vehkamäki, M.; Flyktman, T.; Ahopelto, J.; Mizohata, K.; Ritala, M.; Leskelä, M. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4820–4828.
- [94] Salmi, L. D.; Puukilainen, E.; Vehkamäki, M.; Heikkilä, M.; Ritala, M. *Chem. Vap. Depos.* **2009**, *15*, 221–226.
- [95] Jesson, D. E.; Pennycook, S. J. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1995**, *449*, 273–293.
- [96] Wang, Y.; Liebig, C.; Xu, X.; Venkatasubramanian, R. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 2–5.
- [97] Manzano, C. V.; Abad, B.; Muñoz Rojo, M.; Koh, Y. R.; Hodson, S. L.; Lopez Martinez, A. M.; Xu, X.; Shakouri, A.; Sands, T. D.; Borca-Tasciuc, T.; Martin-Gonzalez, M. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19129.
- [98] Ylivaara, O. M. E. et al. *Thin Solid Films* **2014**, *552*, 124–135.